

Korrelationen zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften von tetraedrischen Cobalt(II)-Komplexen

Dissertation

**Korrelationen zwischen strukturellen und
magnetischen Eigenschaften von tetraedrischen
Cobalt(II)-Komplexen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Sven Siegfried Ziegenbalg,
geboren am 12. September 1989 in Freiberg.

Gutachter:

1. Prof. Dr. Winfried Plass, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Matthias Westerhausen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 16.05.2018

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	VII
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Magnetochemie	3
2.1.1 Grundlagen	3
2.1.2 Kooperative Effekte	4
2.1.3 Hysterese	5
2.2 Einzelmolekülmagnetismus	5
2.2.1 Verbindungen mit Einzelmolekülmagnetismus	8
2.2.2 Cobalt(II)-Komplexe als Einzelionenmagnete	9
3 Motivation und Aufgabenstellung	13
4 Methoden	15
4.1 Strukturanalyse	15
4.1.1 Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen	15
4.1.2 Shape-Measure	16
4.1.3 Ligandenebenenwinkel	17
4.1.4 Elongation	17
4.2 Magnetische Messungen	18
4.2.1 Gleichfeldmessungen	18
4.2.2 Wechselfeldmessungen	19
4.3 Theoretische Berechnungen	21
5 Ergebnisse und Diskussion	23
5.1 Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden	23
5.1.1 Ligandsystem	23
5.1.2 Synthese und allgemeine Informationen zu den Cobalt(II)-Komplexen	24
5.1.3 Molekülstruktur	26

5.1.4	Magnetische Eigenschaften	29
5.2	Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden	37
5.2.1	Ligandsystem	37
5.2.2	Synthese und allgemeine Informationen zu den Cobalt(II)-Komplexen	37
5.2.3	Molekülstruktur	38
5.2.4	Magnetische Eigenschaften	43
5.3	Komplexe mit Bis(sulfonamid)-liganden	51
5.3.1	Ligandsystem	51
5.3.2	Synthese und allgemeine Informationen zu den Cobalt(II)-Komplexen	52
5.3.3	Molekülstruktur	52
5.3.4	Magnetische Eigenschaften	55
6	Vergleich der Ligandsysteme und Einordnung in die Literatur	65
6.1	Vergleich der mittels PHI und DAVE erhaltenen Parameter	65
6.2	Korrelationen zwischen magnetischen und strukturellen Eigenschaften	66
6.2.1	Einfluss der Verzerrung	66
6.2.2	Substituenteneinflüsse	71
6.2.3	Ladung der Donoratome und Symmetrie der Donorumgebung	73
6.3	Anwendung der Korrelationen auf literaturbekannte Komplexe	74
7	Zusammenfassung und Ausblick	83
8	Experimenteller Teil	87
8.1	Allgemeine Hinweise	87
8.2	Geräteparameter	87
8.3	Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden	89
8.4	Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden	92
8.5	Komplexe mit Bis(sulfonamid)-Liganden	99
	Literaturverzeichnis	103
A	Zusätzliche Informationen zu den Komplexen mit naphthalidenbasierenden Liganden	113
B	Zusätzliche Informationen zu den Komplexen mit salicylidenbasierenden Liganden	125
C	Zusätzliche Informationen zu den Komplexen mit Bis(sulfonamid)-liganden	139
D	Zusätzliche Informationen für den Vergleich mit der Literatur	147
	Selbstständigkeitserklärung	157

Danksagung

Ich möchte die Gelegenheit nutzen und allen, die bei der Anfertigung dieser Arbeit geholfen haben, danken. Dabei möchte ich als Erstes meinem Doktorvater Prof. Dr. Winfried Plass für die Gelegenheit, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen, meinen Dank aussprechen. Neben den vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen hat er mir große wissenschaftliche Freiheiten gewährt. Außerdem gab er mir die Möglichkeit an zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen, um meine Ergebnisse einem Fachpublikum zu präsentieren.

Prof. Dr. Matthias Westerhausen möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens danken.

Für das Einweisen in alle Messgeräte der Arbeitsgruppe danke ich Dr. Axel Buchholz. Zusätzlich haben mir die zahlreichen Diskussionen mit ihm über die teilweise doch sehr speziellen magnetischen Eigenschaften sowie seine Hilfestellungen bei Problemen mit einigen Programmen geholfen.

Besonders danken möchte ich allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Plass für die stets nette Arbeitsatmosphäre. Dabei sind insbesondere Dr. Oluseun Akinpelumi Akin-tola, Dr. Ana Sofia Cavalheiro Gama und Michael Böhme hervorzuheben, die mir sowohl bei fachlichen Fragestellungen zur Seite standen, als auch für die nötige Zerstreuungen während und nach der Arbeit sorgten.

Dr. Helmar Görls danke ich für das Messen, Lösen und Verfeinern der zahlreichen Kristallstrukturen. Auch wenn ab und zu Cobalt(III)-Verbindungen dabei waren und meine Strukturvorschläge nicht immer stimmten, hat er stets die Struktur herausgefunden. Das Abholen der Ergebnisse war jedes Mal ein Erlebnis.

Ein großer Dank gilt den Analytikabteilungen des IAAC und IOMC für die Messung zahlreicher NMR- und Massenspektren sowie für die angefertigten Elementaranalysen. Dr. Axel Buchholz und Florian Reinhardt möchte ich zudem für die zahlreichen SQUID-Messungen danken. Außerdem hat Florian Reinhardt die thermogravimetrischen Analysen all meiner Komplexe durchgeführt.

Dr. Abiodun Omokehinde Eseola danke ich für die Synthese eines Teils in der dieser Arbeit vorgestellten Liganden und Komplexe. Die Studie dieser Verbindungen konnte weitere Aspekte für den Einfluss struktureller Eigenschaften auf das magnetische Verhalten aufzeigen.

Michael Böhme danke ich für das Durchführen der theoretischen Berechnungen und die zahllosen Diskussionen über die magnetischen Eigenschaften der Komplexe. Seine theoretische Herangehensweise an die Probleme haben meine doch eher praktischen Überlegungen hervorragend ergänzt.

Danke auch an die, die meine Proben außerhalb von Jena vermessen haben. Das sind zum einen Dr. Marko Damjanović und Prof. Dr. Wolfgang Wernsdorfer vom Karlsruher Institut für Technik (KIT), die die Tieftemperatur-mikro-SQUID-Messungen durchgeführt haben, als auch Dr. Ralf Feyerherm vom Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, welcher die PPMS-Messungen durchgeführt hat. Diese Messungen waren eine sehr gute Ergänzung zu den Ergebnissen, die wir bereits hatten und haben zudem weitere wertvolle Informationen über die Verbindungen hervorgebracht.

Weiterhin haben zum Gelingen dieser Arbeit meine Forschungspraktikanten Philipp Buday, Marc Obst, Kurt Müßig und Jeanine Reichel sowie meine Bachelorantin Jieying Zhou beigetragen. Synthetische Unterstützung habe ich vom damaligen Auszubildenden Danny Liebelt und meiner wissenschaftlichen Hilfskraft Martin Mittelsdorf erhalten.

Bei Dr. Oluseun Akinpelumi Akintola, Dr. Ute Claußnitzer, Dr. Dirk Schuch, Melanie Walther, Prof. Dr. Dirk Ziegenbalg, Gabi Ziegenbalg und Prof. Dr. Gerald Ziegenbalg möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Es ist immer wieder erstaunlich wie viele Fehler auch noch nach dem x-ten mal Lesen gefunden werden.

Meinen Freunden und ehemaligen Kommilitonen Martin Kaufmann und Oliver Guntner danke ich für die Ablenkungen und Zerstreuungen neben der Arbeit an der Dissertation und den Zusammenhalt während des Studiums.

Mein letzter und größter Dank gilt meiner Familie, die mich nicht nur während des Studiums und der Promotion seelisch und moralisch unterstützten hat, sondern mir auch bei persönlichen Rückschlägen stets zur Seite stand.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AC	Wechselstrom (engl. <i>alternating current</i>)
ATR	abgeschwächte Totalreflektion (engl. <i>attenuated total reflection</i>)
CShM	<i>continuous shape measure</i>
DC	Gleichstrom (engl. <i>direct current</i>)
DEI	direkte Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
IR	Infrarot
MOF	Koordinationspolymer, (engl. <i>metal-organic framework</i>)
MPMS	<i>Magnetic Property Measurment System</i>
MS	Massenspektrometrie
n. a.	nicht angegeben / nicht auswertbar
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
PPMS	<i>Physical Property Measurment System</i>
QTM	Quantentunneln der Magnetisierung (engl. <i>quantum tunneling of magnetisation</i>)
SIM	Einzelionenmagnet (engl. <i>single-ion magnet</i>)
SMM	Einzelmolekülmagnet (engl. <i>single-molecule magnet</i>)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (engl. <i>superconducting quantum interference device</i>)

ZFS Nullfeldaufspaltung (engl. *zero-field splitting*)

Symmetrie und zugeordnete Koordinationsumgebung

C_{2v}	<i>cis</i> -divakant-oktaedrisch (bei Koordinationszahl 4)
C_{3v}	axial-vakant-trigonal-bipyramidal (bei Koordinationszahl 4)
C_{4v}	quadratisch-pyramidal (bei Koordinationszahl 5)
D_{3h}	trigonal-bipyramidal (bei Koordinationszahl 5) trigonal-prismatisch (bei Koordinationszahl 6)
D_{4h}	quadratisch-planar (bei Koordinationszahl 4)
O_h	oktaedrisch (bei Koordinationszahl 6)
T_d	tetraedrisch (bei Koordinationszahl 4)

Verzerrung

α_a	°	Mittelwert aus kleinstem Winkel und dem gegenüberliegenden Winkel
α_o	°	Mittelwert aller Winkel, die nicht bei α_a berücksichtigt wurden
Δ	1	Abweichung vom idealen Verzerrungspfad (berechnet mittels SHAPE)
ε_T	1	Elongation
$\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$	%	Position auf idealem Verzerrungspfad zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch-planaren Koordination
ζ	°	Ligandenebenenwinkel

Magnetismus

A	$s^{-1}K^{-n}$	Parameter für den Ramanprozess
α	1	Breite der Verteilung der Relaxationszeiten
B	T	Magnetische Flussdichte
β	$cm\ mol^{-1/2}$	Bohrsches Magneton in molaren Einheiten
χ_s	$cm^3\ mol^{-1}$	adiabatische Suszeptibilität
χ_0	$cm^3\ mol^{-1}$	isotherme Suszeptibilität
χ'	$cm^3\ mol^{-1}$	Realteil der Suszeptibilität, <i>in-phase</i> Suszeptibilität
χ_M	$cm^3\ mol^{-1}$	molare magnetische Suszeptibilität
χ''	$cm^3\ mol^{-1}$	Imaginärteil der Suszeptibilität, <i>out-of-phase</i> Suszeptibilität
χ_{TIP}	$cm^3\ mol^{-1}$	temperaturunabhängiger Paramagnetismus
D	cm^{-1}	axiale Nullfeldaufspaltung

X

Δg	1	Differenz zwischen g_{\perp} und g_{\parallel}
E	cm^{-1}	rhombische Nullfeldaufspaltung
E/D	1	Rhombizität
g	1	gyromagnetischer Faktor, Landé-Faktor
\hat{H}	1	Hamilton-Operator
H	T, Oe	magnetische Feldstärke
H_C	T, Oe	Koerzitivfeldstärke
k_B	J K^{-1} , $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
λ_{int}	mol cm^{-3}	intermolekulare Wechselwirkungen bei DAVE
M_{mag}	$N_A \mu_B$	molare Magnetisierung
M_R	$N_A \mu_B$	Remanenz
M_S	1	Spinmikrozustand
M_{sat}	$N_A \mu_B$	Sättigungsmagnetisierung
μ_0	$\text{V s A}^{-1} \text{m}^{-1}$	magnetische Permeabilität im Vakuum
μ_B	J T^{-1}	Bohrsches Magneton
n	1	Exponent für den Ramanprozess
N_A	mol^{-1}	Avogadro-Konstante
ν_{QTM}	Hz	Tunnelfrequenz
ω	Hz	Frequenz des AC-Feldes
S	1	Spinquantenzahl
\hat{S}_z	1	Spin-Operator
T	K, °C	Temperatur
τ_0	s	allgemeine Relaxationszeit
τ_c	s	Relaxationszeit bei bestimmter Temperatur
T_C	°C	CURIE-Temperatur
U_{eff}	cm^{-1}	Anisotropiebarriere
zJ	cm^{-1}	intermolekulare Wechselwirkungen

Verbindungen

<i>pin</i>	naphthalidenbasierende Liganden
<i>pmp</i>	salicylidenbasierende Liganden
<i>H₂sul</i>	<i>N,N'</i> -(1,2-Phenylen)bis(4-methylbenzensulfonamid)
<i>trim</i>	1,4,5-Triphenyl-2-pyridyl-1 <i>H</i> -imidazol

NMR - Spektroskopie

δ	ppm	magnetische Verschiebung
3J	Hz	Kopplungskonstante
d		Dublett
dd		Dublett von Dubletts
m		Multiplett
s		Singulett
t		Triplett
td		Triplett von Dubletts

IR - Spektroskopie

$\tilde{\nu}$	cm ⁻¹	Wellenzahl
m		mittel (engl. <i>medium</i>)
s		stark (engl. <i>strong</i>)
vs		sehr stark (engl. <i>very strong</i>)
vw		sehr schwach (engl. <i>very weak</i>)
w		schwach (engl. <i>weak</i>)

Sonstiges

<i>M</i>	g mol ⁻¹	molare Masse
ρ	g cm ⁻³	Dichte

Cobaltverbindungen werden schon lange durch den Menschen genutzt. So wurden bereits ab der fünften ägyptischen Dynastie (ca. 2600 v. Chr.) blaue Gläser und Keramiken hergestellt, die einen Farbstoff namens THÉNARDS Blau bzw. Cobaltblau enthielten. Dieses Farbpigment hat die Summenformel CoAl_2O_4 . Die Verwendung der Farbe kann auch später in Persien, Babylonien, Assyrien und China nachgewiesen werden.^[1,2] Allerdings ging das Wissen um die Herstellung mit dem Untergang dieser Kulturen verloren und wurde erst später von den Glasbläsern in Venedig wiederentdeckt. Um die Inhaltsstoffe für diese und andere Gläser zu erhalten, schickten die Venezianer Erz- und Mineraliensucher nach ganz Europa aus. Unter den Namen Walen oder Venediger gingen die Bergleute in die lokalen Volkssagen ein.^[3] Nach dem Ende des Mittelalters wurde im Erzgebirge gezielt nach den Cobalterzen gesucht.^[2] Die chemische Beschreibung des Elements Cobalt erfolgte 1735 vom schwedischen Chemiker BRANDT. Dabei wurde das Element nach den bösen Erdgeistern, den Kobolden, benannt.^[4] Hintergrund für diese Namensgebung ist das schöne und vielversprechende Aussehen der entsprechenden Erze, welche jedoch die Ausbeute an wertvollem Silber minderte. Außerdem konnten bei der Verhüttung dieser Erze giftige Gase wie beispielsweise Arsane entstehen.

In den letzten Jahren haben sich neben der Verwendung als Farbpigment auch weitere Nutzungsmöglichkeiten für Cobalt(II)-Verbindungen aufgetan. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften führte zum Beispiel zu cobaltbasierten Ferrofluiden^[5,6] und magnetischen Nanopartikeln.^[7,8] Weiterhin werden die magnetischen Wechselwirkungen in Cobalt(II)-basierenden Koordinationspolymeren (engl. *metal-organic frameworks*, MOFs) untersucht.^[9–11] Cobalt(II)-Verbindungen eignen sich auch für sogenannte Einzelmolekülmagnete (engl. *single-molecule magnets*, SMMs) und Einzelionenmagnete (engl. *single-ion magnets*, SIMs).^[12–15] Die besondere Eigenschaft dieser ist die langsame Relaxation der Magnetisierung. Der Begriff Einzelmolekülmagnete umfasst alle Verbindungen mit dieser Eigenschaft, wohingegen der Begriff Einzelionenmagnete nur Verbindungen mit einem magnetischen Zentrum beschreibt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Magneten ist die langsame Relaxation der Magnetisierung auf molekulare Eigenschaften anstatt auf kooperative Effekte zurückzuführen. Perspektivisch eignen sich diese Materialien zur Informationsspeicherung. Dabei kann eine Orientierung des magnetischen Momentes bei einer binären Speicherung die 0 und die

entgegengesetzte Orientierung die 1 beschreiben.^[16] Aufgrund der geringen Größe von SMMs existiert ein großes Potential zur Steigerung der Datendichte der Speichermedien.

Erstmals wurde SMM-Verhalten 1993 von SESSOLI *et al.* an einem Mn_{12} -Cluster entdeckt.^[17,18] Seitdem haben sich viele Arbeitsgruppen dieses Forschungsgebiets angenommen, was zur Entdeckung einer Vielzahl neuer Einzelmolekülmagnete führte. Allein im Zeitraum von 2013 bis 2017 ist die Zahl der publizierten (pseudo)-tetraedrischen Cobalt(II)-SIMs von 13 auf 46 gestiegen. Dies zeugt von einem starken Interesse, weist aber gleichzeitig darauf hin, dass das Forschungsgebiet noch am Anfang steht. In der Anfangszeit der Forschung auf diesem Gebiet wurde primär versucht, Verbindungen mit einem großen Spin zu synthetisieren, was durch Cluster mit mehreren Metallzentren erfolgte. Der Rekord liegt dabei bei einem Cluster mit 19 Manganzentren und einem Spin von $83/2$.^[19] Jedoch zeigt diese Verbindung keinerlei SMM-Eigenschaften. Neuere Forschungen konzentrieren sich indes auf einkernige Systeme und versuchen deren SMM-Eigenschaften zu verbessern.^[20–23] Dafür ist es in erster Linie notwendig zu verstehen, welche Faktoren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben und wie diese verändert werden müssen, damit sich die magnetischen Eigenschaften verbessern.

In der vorliegenden Dissertation wird die Synthese von 15 (pseudo)-tetraedrischen Cobalt(II)-Komplexen vorgestellt, welche alle langsames Relaxieren der Magnetisierung zeigen. Dabei werden drei verschiedene Ligandsysteme genutzt. Die ersten beiden basieren auf Schiff-Basen, unterscheiden sich in dem bereitgestellten aromatischen System und stellen eine [NO]-Bindungstasche zur Verfügung. Das dritte Ligandsystem ist ein Bis(sulfonamid) und weist eine $[\text{N}_2]$ -Bindungstasche auf. Durch die Verwendung verschiedener Substituenten und Coliganden ist es möglich, verschiedenartige Verzerrungen zu erhalten. Für alle Komplexe erfolgt eine ausführliche strukturelle und magnetische Charakterisierung. Um Zusammenhänge zwischen den strukturellen und magnetischen Eigenschaften zu finden, werden Korrelationen zwischen den entsprechenden Parametern untersucht. Anschließend erfolgt die Überprüfung der gefundenen Zusammenhänge an Beispielen aus der Literatur.

2.1 Magnetochemie

2.1.1 Grundlagen

Die Magnetochemie beschäftigt sich mit dem Verhalten von Stoffen in einem Magnetfeld. Das Magnetfeld wird dabei als magnetische Induktion B oder magnetische Feldstärke H beschrieben. Die magnetische Induktion ist das Maß für die Dichte der Feldlinien. Dabei gilt:

$$B = \mu_0 H \quad (2.1)$$

μ_0 ist die magnetische Permeabilität im Vakuum und hat im GAUSSschen CGS-Einheitensystem (*centimetre gram second*) den Wert 1. Wird ein Körper in ein homogenes Magnetfeld gebracht, so ist die magnetische Induktion in dem Körper eine andere, als sie im Vakuum vorliegen würde. Die Änderung des Magnetfeldes in dem Stoff wird dabei als Magnetisierung M_{mag} bezeichnet.

$$B = \mu_0 (H + M_{\text{mag}}) \quad (2.2)$$

Anstelle der Intensität der Magnetisierung kann auch die magnetische Suszeptibilität χ verwendet werden, welche ein dimensionsloser Proportionalitätsfaktor ist.

$$\chi = \frac{M_{\text{mag}}}{H} \quad (2.3)$$

In der Magnetochemie wird in der Regel die molare Suszeptibilität χ_{M} verwendet:

$$\chi_{\text{M}} = \frac{\chi}{\rho} M \quad (2.4)$$

ρ ist dabei die Dichte und M die molare Masse des untersuchten Stoffes.

Je nach Stoffeigenschaften kann die untersuchte Substanz aus dem Magnetfeld herausgestoßen (Diamagnetismus, $\chi < 0$) oder in dieses hineingezogen (Paramagnetismus, $\chi > 0$) werden. Diamagnetismus tritt bei allen Verbindungen auf. Der Wert für die molare Suszeptibilität liegt zwischen

-10^{-6} und $-10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und ist unabhängig von der Magnetfeldstärke und der Temperatur. Wenn die untersuchte Verbindung jedoch ungepaarte Elektronen aufweist, zeigt diese Paramagnetismus in einer Größenordnung von 10^{-4} bis $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Ungepaarte Elektronen sind normalerweise nur bei den Übergangsmetallen, Lanthanoiden und Actinoiden stabil. Des Weiteren sind auch bei stabilen Radikalen ungepaarte Elektronen zu finden, wie beispielsweise im Triplett-Sauerstoff. An den verschiedenen Größenordnungen ist schon erkennbar, dass paramagnetische Eigenschaften die diamagnetische überlagern. Um nun den paramagnetischen Teil der Suszeptibilität betrachten zu können, muss vorher der diamagnetische Anteil abgezogen werden.

$$\chi = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}} \quad (2.5)$$

Im Allgemeinen kann der diamagnetische Anteil der molaren Suszeptibilität mit folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$\chi_{\text{dia}} = -0,5 \cdot M \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (2.6)$$

Diese Schätzung beruht auf experimentellen Werten. Des Weiteren kann der diamagnetische Anteil mit Hilfe von Pascal-Konstanten abgeschätzt^[24] oder durch die Messung der diamagnetischen Suszeptibilität des freien Liganden bestimmt werden.

2.1.2 Kooperative Effekte

Zwischen paramagnetischen Molekülen können verschiedene Wechselwirkungen auftreten. Ordnen sich die magnetischen Dipole (Spins) unterhalb einer bestimmten Temperatur (CURIE-Temperatur, T_C) parallel zueinander, wird dies als Ferromagnetismus oder ferromagnetische Wechselwirkung bezeichnet. Dabei verstärken sich die magnetischen Momente und es kommt zu einer Zunahme der Suszeptibilität. Oberhalb dieser Temperatur verhält sich das Molekül wie ein normaler Paramagnet. Ferromagnetismus ist die Grundlage für klassische Dauermagnete. Bei diesen liegt die CURIE-Temperatur oberhalb der Raumtemperatur und die magnetischen Dipole sind permanent parallel zueinander angeordnet. Normalerweise bilden sich in derartigen Substanzen mehrere WEISS-Bezirke aus, in denen die Spins parallel zueinander angeordnet sind. Zwischen den Bezirken bilden sich BLOCH-Wände aus. Allerdings sind ferromagnetische Stoffe nach außen hin unmagnetisch, da die WEISS-Bezirke statistisch verteilt und demzufolge ein Gesamtmoment von 0 resultiert. Prominente Beispiele hierfür sind Magnetit (Fe_3O_4 , $T_C = 578^\circ\text{C}$) und Eisen ($T_C = 768^\circ\text{C}$).

Des Weiteren können sich die Spins unterhalb einer bestimmten Temperatur (NÉEL-Temperatur) antiparallel ausrichten. Dies wird als Antiferromagnetismus bezeichnet. Dabei kommt es zu einer Abnahme der Suszeptibilität. In bestimmten Fällen kann das sogar zur Bildung von reinen Diamagneten bei niedrigen Temperaturen führen. Ein Spezialfall der antiferromagnetischen Wechselwirkung ist der Ferrimagnetismus. Bei diesem richten sich unterschiedlich große magnetische Dipole antiparallel zueinander aus.

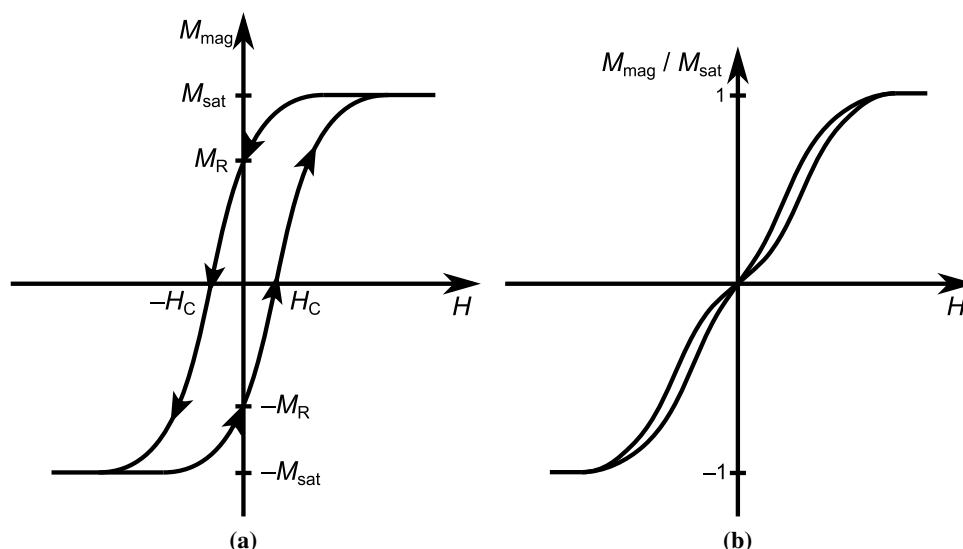


Abbildung 2.1: Darstellung einer (a) offenen und (b) geschlossenen (schmetterlingsförmigen) Hysteresekurve.

2.1.3 Hysterese

Bei Ferromagneten richten sich die WEISS-Bezirke parallel zu einem extern angelegten Magnetfeld aus. Die Anzahl der parallelen WEISS-Bezirke nimmt dabei mit stärker werdendem Magnetfeld zu, bis schließlich alle parallel zueinander ausgerichtet sind. Dies wird als Sättigung und die gemessene Magnetisierung als Sättigungsmagnetisierung M_{sat} bezeichnet, welche zum Großteil nach dem Entfernen des Magnetfeldes erhalten bleibt. Die in diesem Fall ($H = 0$) gemessene Magnetisierung wird als Remanenz (M_R) bezeichnet und kann durch hohe Temperaturen oder Erschütterungen wieder aufgehoben werden. Wird nun ein dem ersten Magnetfeld entgegen gerichtetes Magnetfeld angelegt, kommt es zur Umorientierung der WEISS-Bezirke. Insgesamt kann dadurch eine sogenannte Hysterese-Schleife (Abbildung 2.1a) gemessen werden. Die gemessene Magnetisierung ist also auch von dem vorher angelegtem Magnetfeld abhängig. Damit die Magnetisierung $M = 0$ ist, wird eine substanzspezifische Koerzitivfeldstärke H_C benötigt.

In bestimmten Fällen beträgt die Remanenz $M_R = 0$, obwohl vorher eine Abhängigkeit von dem vorher angelegten Magnetfeld zu beobachten ist. Dies wird als schmetterlingsförmige Hysteresekurve bezeichnet (Abbildung 2.1b) und kann zum Beispiel bei einigen Einzelmolekülmagneten beobachtet werden.

2.2 Einzelmolekülmagnetismus

Einzelmolekülmagnete (*single-molecule magnets*, SMMs) zeigen wie herkömmliche Magnete eine langsame Relaxation der Magnetisierung. Allerdings beruht dies bei SMMs auf molekularen Eigenschaften und nicht, wie bei klassischen Magneten, auf kooperativen Effekte. SMMs sind im Allgemeinen Koordinationsverbindungen mit mindestens einem paramagnetischen Metallzentrum. Ein

Beispiel hierfür ist der Komplex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (Mn_{12} -Cluster), an welchem 1993 von SESSOLI *et al.* erstmalig dieses besondere magnetische Verhalten beobachtet wurde.^[17,18] Eine Untergruppe der SMMs sind die Einzelionenmagnete (*single-ion magnets*, SIMs), bei welchen nur ein paramagnetisches Metallzentrum im Komplex vorliegt. Die Ursache des Einzelmolekülmagnetismus kann mit Hilfe der Mikrospinzustände eines Systems erklärt werden. Damit es Einzelmolekülmagneteigenschaften aufweisen kann, muss der Spin des Systems größer $1/2$ sein und außerdem eine große magnetische Anisotropie aufweisen. Die elektronische Struktur eines paramagnetischen Metallions in einem Komplex wird dabei hauptsächlich durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, dem Ligandenfeld und der Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst. Elektron-Elektron-Wechselwirkungen haben dabei den größten Einfluss und sorgen für die Aufhebung der Entartung gemäß der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L und der Gesamtspinquantenzahl S . Das Ligandenfeld beschreibt, vereinfacht gesagt, die Wechselwirkungen der Elektronen des Metallions mit den Elektronen der Donoratome. Die Spin-Bahn-Kopplung resultiert aus der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Bahnmoment und bewirkt die Aufspaltung der eigentlich entarteten Mikrospinzustände M_S . Dies wird Nullfeldaufspaltung genannt (*zero-field splitting*, ZFS), welche sich aus der axialen (D) und rhombischen (E) Nullfeldaufspaltung zusammensetzt (siehe auch Gleichung 2.7). Die maximale Größe von E beträgt dabei $|1/3 \cdot D|$. Des Weiteren kann aus den beiden Parametern die Rhombizität berechnet werden, welche das Verhältnis der rhombischen zur axialen Nullfeldaufspaltung angibt ($|E/D|$). Die axiale Nullfeldaufspaltung bewirkt, dass die Entartung der Mikrospinzustände mit unterschiedlichem Betrag bereits ohne angelegtes Magnetfeld aufgehoben wird. Liegt eine negative axiale Nullfeldaufspaltung vor, wird im Allgemeinen von einer *easy-axis*-Anisotropie gesprochen, bei einer positiven von einer *easy-plane*-Anisotropie.^[25] Im ersten Fall erfolgt die Orientierung des Spins bevorzugt entlang der z -Achse, im zweiten Fall in der xy -Ebene.^[26]

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2.7)$$

Diese Mikrospinzustände können auch als Doppelpotentialtöpfe dargestellt werden, wobei Mikrospinzustände mit selbem Betrag ohne angelegtes Magnetfeld entartet sind (siehe Abbildung 2.2 links). Die Spins sind dabei auf die Grundkramersdubletts gleichverteilt. Mit angelegtem Magnetfeld wird einer dieser Potentialtöpfe energetisch begünstigt und es erfolgt eine Umverteilung der Spins auf das energetisch günstigere Kramersdublett (Abbildung 2.2 mittig). Nach dem Entfernen des Magnetfeldes bleibt diese Umverteilung zunächst erhalten und die Wiederherstellung der Gleichverteilung der Spins kann auf mehreren verschiedenen Wegen erfolgen.

Bei Cobalt(II)-Systemen, welche einen Spin $S = 3/2$ und eine *easy-axis*-Anisotropie aufweisen, treten bevorzugt Orbach- und Ramanprozesse sowie Quantentunneln der Magnetisierung (QTM) als Relaxationsprozesse auf. Der Orbachprozess beruht auf einer energetischen Anregung des Spins vom Grundkramersdublett zu dem ersten angeregten Zustand, von welchem die Relaxation in das Grundkramersdublett erneut durch die Anregung von Gitterschwingungen stattfindet (schwarze gestrichelte Linien in Abbildung 2.3). Ähnlich zum Orbachprozess ist der Ramanprozess. Allerdings erfolgt bei diesem die Anregung über ein virtuelles Niveau (graue gestrichelte Linien in Abbildung

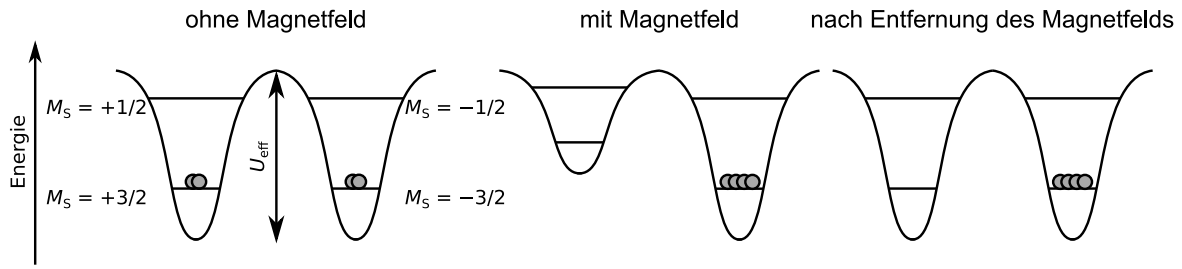


Abbildung 2.2: Darstellung der M_S -Zustände als Doppelpotentialtöpfe im Grundzustand (links), nach Anlegen eines externen Magnetfeldes (mittig) und nach dem Entfernen dieses Feldes (rechts).

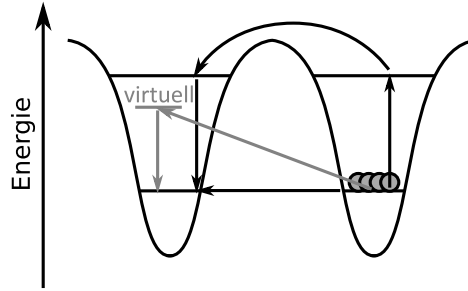


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von möglichen Relaxationswegen in einem SIM. Gestrichelte schwarze Linien repräsentieren den Orbachprozess, gestrichelte graue Linien den Ramanprozess und gepunktete schwarze Linien das Quantentunneln der Magnetisierung (QTM).

2.3). Beim QTM erfolgt die Relaxation über Tunnelprozesse durch die Energiebarriere (schwarze gepunktete Linien in Abbildung 2.3). Im Gegensatz zu den anderen beiden Relaxationsprozessen ist der Quantentunnelprozess temperaturunabhängig.

Aufgrund von schnellen Quantentunnelprozessen kann bei vielen Komplexen die langsame Relaxierung der Magnetisierung nicht gemessen werden. Eine Möglichkeit diese Prozesse zu unterdrücken ist das Anlegen eines statischen externen Magnetfeldes. Üblich sind hierbei Magnetfeldstärken zwischen 400 und 2000 Oe. Dadurch wird die Entartung der Mikros핀zustände gleichen Betrages aufgehoben und Quantentunnelprozesse erschwert.

Wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist, kann die Anisotropiebarriere U_{eff} eine Kenngröße für SMMs sein. Lange Zeit wurde davon ausgegangen, dass die Höhe dieser Barriere nach den Gleichungen 2.8 für geradzahlig und 2.9 für ungeradzahlig Spin sowohl vom Gesamtspin S , als auch von der axialen Nullfeldaufspaltung D abhängig ist.

$$U_{\text{eff}} = |D|S^2 \quad (2.8)$$

$$U_{\text{eff}} = |D|(S^2 - 1/4) \quad (2.9)$$

Allerdings verdeckt diese Gleichung den Zusammenhang, dass D und S invers proportional zueinander sind.^[23] Für mononukleare (pseudo-)tetraedrische Cobalt(II)-Komplexe mit $S = 3/2$ ist es möglich, dies zu dem in Gleichung 2.10 gegebenen Zusammenhang zu vereinfachen.

$$U_{\text{eff}} = 2|D| \quad (2.10)$$

Wie bei klassischen Magneten kann bei manchen SMMs eine Hysterese beobachtet werden. Ursache für das Auftreten dieser Hysterese ist das zu langsame Relaxieren der Magnetisierung eines jeden Moleküls im Vergleich zur Änderung des Magnetfeldes. Dadurch erreicht die Magnetisierung der Substanz während des Zeitfensters des Experiments nicht den Gleichgewichtswert.^[25] Wie bereits erwähnt können SMMs und SIMs schmetterlingsförmige Hysteresen aufweisen. Ursache hierfür sind schnelle Relaxationsprozesse, wie beispielsweise Quantentunnelprozesse, welche durch das Anlegen eines Magnetfeldes unterdrückt werden.

2.2.1 Verbindungen mit Einzelmolekülmagnetismus

Erstmals wurde Einzelmolekülmagnetismus im Jahr 1993 an einem Mn_{12} -Cluster von SESSOLI *et al.* beobachtet.^[17,18] Dieser weist zwar einen Spin von 10 auf, jedoch beträgt die axiale Nullfeldaufspaltung je nach Messung zwischen 0,45 und 0,53 cm^{-1} .^[27–32] Des Weiteren zeigt der Cluster eine Anisotropiebarriere von 43 cm^{-1} ^[25] und bei 2,5 K eine Hysterese.^[18] Erste Ansätze für die Synthese von SMMs konzentrierten sich anschließend auf polynukleare Mangan- und Eisencluster.^[33] Allerdings war es lange Zeit nicht möglich die Eigenschaften des Mn_{12} -Clusters zu übertreffen. Erst 2007 konnten MILIOS *et al.* mit einem ebenfalls Mn-basierten hexanuklearen Cluster einen SMM synthetisieren, der mit einer Anisotropiebarriere von 60,1 cm^{-1} und Hysterese bis ca. 4,5 K bessere Eigenschaften zeigte.^[34] Da zunächst von den Gleichungen 2.8 und 2.9 ausgegangen wurde, erschien es als synthetisch einfachster Weg, den Spin eines Systems zu erhöhen. Welche strukturellen Eigenschaften die axiale Nullfeldaufspaltung vergrößern würden, war zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt. AKO *et al.* führten dies 2006 bei einem Cluster mit einem Spin von $83/2$ zu einem Maximum. Allerdings zeigt diese Verbindung keinerlei SMM-Eigenschaften.

Spätere Forschungen konzentrierten sich verstärkt auf die Synthese mononuklearer Komplexe der d - oder f -Blockelemente. Der erste SIM mit einem d -Blockelement war ein trigonal pyramidal von vier Stickstoffatomen koordinierter Eisen(II)-Komplex.^[35] Dieser zeigt Nullfeldaufspaltungen von $D = -39,6 \text{ cm}^{-1}$ und $E = -0,4 \text{ cm}^{-1}$, allerdings ohne externes Magnetfeld keine langsame Relaxierung der Magnetisierung. Bei einem externen Magnetfeld von 1500 Oe kann jedoch SMM-Verhalten mit einer Anisotropiebarriere von 42 cm^{-1} beobachtet werden. Darauf folgend wurden viele weitere mononukleare SIMs mit Übergangsmetallen publiziert, wobei als Zentralionen Mangan(III), Cobalt(II), Nickel(II) und (III) sowie Chrom(II) Verwendung fanden.^[14,26] Neben den $3d$ -Elementen eignen sich vor allem Dysprosium(III)- und Terbium(III)-Verbindungen als gute SIMs.^[36,37] Für Terbium(III)-Verbindungen können Anisotropiebarrieren bis zu 650,8 cm^{-1} und für Dysprosiumverbindungen bis zu 229,8 cm^{-1} beobachtet werden.^[37] Interessanterweise ist jedoch selbst bei diesen Verbindungen nur sehr selten eine Hysterese oberhalb einer Temperatur von 2 K zu beobachten. Ein besonderes

Beispiel stellt dabei das 2017 von GOODWIN *et al.* publizierte Dysprosocenium dar.^[38] Diese Verbindung zeigt eine Hysterese bis 60 K und eine Anisotropiebarriere von 1223 cm^{-1} .

Aufgrund der magnetischen Eigenschaften sind die $4f$ -Elemente den $3d$ -Elemente überlegen. Unabhängig davon eignen sich die $3d$ -Elemente sehr gut als Modellverbindungen, um Einflüsse auf das magnetische Verhalten zu untersuchen. Lanthanoide sind in der Koordinationssphäre sehr flexibel und es ist synthetisch nicht immer vorhersehbar, welche Koordinationszahl und -umgebung ein Ligand eingeht. Systematische Untersuchungen werden dadurch zumindest erschwert. Weiterhin sind bei den $3d$ -Elementen mit der axialen und rhombischen Nullfeldaufspaltung nur zwei Parameter vorhanden, welche die magnetischen Eigenschaften primär beeinflussen. Bei den Lanthanoiden muss eine größere Anzahl von Kristallfeldparametern betrachtet werden, wodurch die magnetische Beschreibung des Systems allein mit experimentellen Methoden zum Teil nicht mehr möglich ist.

2.2.2 Cobalt(II)-Komplexe als Einzelionenmagnete

Es hat sich herausgestellt, dass vor allem Cobalt(II)-Ionen gute Grundlagen für SIMs und SMMs darstellen. Abhängig von der Koordinationsumgebung zeigen diese eine starke Spin-Bahn-Kopplung und können eine sehr hohe magnetische Anisotropie aufweisen. Der erste Cobalt(II)-Komplex, welcher ein langsames Relaxieren der Magnetisierung zeigt, wurde 2002 von YANG *et al.* beschrieben.^[39] Dabei handelt es sich um einen Co_4O_4 -Cuban, in welchem die Cobalt(II)-Ionen eine $[\text{NO}_4\text{Cl}]$ -Donorumgebung aufweisen. Weitere Cobalt(II)-Komplexe veröffentlichte MURRIE *et al.*^[12,40–42] Allerdings ist all diesen SMMs gemein, dass es sich um mehrkernige Komplexe handelt. Erste einkernige auf Cobalt(II)-basierende Komplexe, die ein langsames Relaxieren der Magnetisierung aufweisen, wurden 2011 von ZADROZNY und LONG sowie 2012 von PLASS *et al.* publiziert.^[43,44] Bei ersteren ist das Zentrion tetraedrisch von vier Schwefelatomen koordiniert, letztere weisen eine $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -Donorumgebung auf. Ausgehend von der von ZADROZNY publizierten Cobalt(II)-SIM erfolgte eine systematische Untersuchung durch das Substituieren der Donoratome mit Sauerstoff bzw. Selen.^[45] Dabei wurde festgestellt, dass sich zwar die axiale Nullfeldaufspaltung mit größer werdendem Donoratom auch vergrößert, die resultierende Anisotropiebarriere jedoch konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, dass noch andere Faktoren die Relaxation der Magnetisierung bei niedrigen Temperaturen beeinflusst und andere Relaxationswege, zum Beispiel über vibronische Kopplungen, eine Rolle spielen.^[45]

Eine Zusammenfassung aller zu Beginn dieser Arbeit bekannten SIMs auf Basis von Cobalt(II) ist in Tabelle 2.1 angegeben. Die größte Gruppe wird durch tetraedrische Komplexe gebildet, welche nochmal nach der Art der Donoratome unterteilt werden kann. Dabei wird eine Gruppe von Verbindungen mit gleichartigen Donoratomen gebildet. Diese Donoratome können entweder Stickstoffatome oder Chalkogene sein. Die Donorumgebungen aller anderen tetraedrischen Verbindungen setzen sich aus Atomen der Stickstoffgruppe und entweder Halogen- oder Sauerstoffatomen zusammen. Weiterhin liegen die Anisotropiebarrieren dieser Verbindungen zwischen 19 und 62 cm^{-1} und sind somit im Vergleich zu den andersartig koordinierten Cobalt(II)-Komplexen relativ hoch. Die Gruppe mit einer $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -Donorumgebung sticht dabei mit besonders hohen Anisotropiebarrieren von 26 bis

62 cm^{-1} heraus. Außerdem weisen bis auf zwei Komplexe alle tetraedrisch koordinierten Cobalt(II)-SIMs eine negative Nullfeldaufspaltung auf, was die SIM-Eigenschaften begünstigt.^[26,33,46] Unter diesen Bedingungen orientiert die Magnetisierung bevorzugt in der z -Ebene (*easy-axis*), was durch die axiale Nullfeldaufspaltung beschrieben wird.

Bei einer positiven Nullfeldaufspaltung diesen Bedingungen orientiert die Magnetisierung bevorzugt in der xy -Ebene (*easy-plane*). Die Relaxation erfolgt dann entweder entlang der x - oder der y -Achse. Dies wird durch die rhombische Nullfeldaufspaltung beschrieben. Folglich ergibt sich eine theoretische Anisotropiebarriere U_{eff} von ungefähr $2E$, die aufgrund der Bedingung $E \leq D/3$ wesentlich kleiner ist als bei einer negativen axialen Nullfeldaufspaltung.^[26,47] Eine alternative Erklärung wird von ZADROZNY *et al.* gegeben. Diese Erklärung beinhaltet die Verlangsamung der Relaxation vom Niveau mit $M_S = +1/2$ zum Niveau $M_S = -1/2$ durch einen Phononen-Flaschenhals, wobei die energetisch höher liegenden Niveaus mit $M_S = \pm 3/2$ mit einbezogen werden.^[26,48]

Die zweitgrößte Untergruppe der Cobalt(II)-basierenden SIMs sind oktaedrisch koordinierte Komplexe. Im Vergleich zu den tetraedrischen Komplexen sind jedoch die beschriebenen Anisotropiebarrieren, welche zwischen $5,6$ und $16,2\text{ cm}^{-1}$ liegen, relativ klein. Des Weiteren zeigen diese Komplexe alle eine positive axiale Nullfeldaufspaltung.

Weitere Koordinationsmöglichkeiten sind die trigonal-pyramidale, die quadratisch-pyramidale, die trigonal-bipyramidale und die trigonal-prismatische Koordinationsumgebung. Die höchste Anisotropiebarriere ist dabei bei einem Komplex mit einer trigonal prismatischen Koordinationsumgebung zu finden (76 cm^{-1}), welche zugleich die bis dahin höchste bei einem Cobalt(II)-SIM gefundenen Barriere ist.

Es ist bemerkenswert, dass bis dato nur drei Cobalt(II)-Komplexe gefunden wurden, die auch ohne externes Magnetfeld ein langsames Relaxieren der Magnetisierung zeigen. Hierbei handelt es sich um zwei Verbindungen, bei denen das Cobalt(II)-Ion tetraedrisch von Schwefel bzw. Selen koordiniert ist und den Komplex mit einem trigonal-prismatisch von sechs Sauerstoffatomen koordinierten Cobalt(II)-Ion. Alle diese Komplexe weisen somit eine homonukleare Koordinationsumgebung auf. Bei allen anderen Verbindungen muss ein statisches Magnetfeld angelegt werden, damit das langsame Relaxieren der Magnetisierung beobachtet werden kann.

Eine weitere interessante Eigenschaft konnte bei dem von VALLEJO *et al.* vorgestellten oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen koordinierten^[49] und dem von COLACIO *et al.* publizierten oktaedrisch von drei Sauerstoff- und drei Stickstoffatomen koordinierten Komplexen^[50] gefunden werden. Beide Komplexe zeigen eine schmetterlingsförmige Hysterese im Tieftemperaturbereich von $0,03$ bis $0,8\text{ K}$ bzw. zwischen $0,03$ und $1,3\text{ K}$. Bei beiden Komplexen kann auch beobachtet werden, dass die Hysterese bei $0,03\text{ K}$ geringer ausgeprägt ist als im Bereich von $0,2$ bis $0,7\text{ K}$. Die Autoren führen das jeweils auf das schnelle Grundzustandstunneln zurück. Bei der tiefsten gemessenen Temperatur treten zum Großteil Tunnelprozesse auf. Wird die Temperatur jedoch leicht erhöht, wird auch thermisches Relaxieren ermöglicht, wodurch die Anzahl der Tunnelprozesse abnimmt und infolgedessen die Hysterese ausgeprägter wird.^[50] Ob diese Komplexe mit einer Hysterese bei Temperaturen unter 1 K eine Ausnahme darstellen oder ob alle SMMs und SIMs in diesem Temperaturbereich

Tabelle 2.1: Bis 2013 bekannte Cobalt(II)-basierende SIMs.

Chromophor	Symmetrie	D/cm^{-1}	H_{DC}/Oe	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	τ_0/s	Quelle
CoO_4	T_d	-11,1	1400	21	$7,0 \cdot 10^{-10}$	[45]
CoO_4	T_d	-23,8	0	na ^a	na	[45]
CoS_4	T_d	-62	0	21	$1,0 \cdot 10^{-6}$	[43,45]
CoSe_4	T_d	-83	0	19	$3,0 \cdot 10^{-6}$	[45]
CoN_2O_2	T_d	-41	1000	62	$1,0 \cdot 10^{-10}$	[44]
CoN_2O_2	T_d	n. a.	2000	39,4	$1,3 \cdot 10^{-8}$	[51]
CoN_2O_2	T_d	-27,0	400; 1000	36	$5,6 \cdot 10^{-10}$	[15,52]
CoN_2O_2	T_d	-26,4	400; 1000	43	$8,4 \cdot 10^{-10}$	[15,52]
CoN_2Br_2	T_d	10,62	1000	15,90	$3,7 \cdot 10^{-10}$	[53]
CoN_3Cl	T_d	12,7	1500	24	$1,9 \cdot 10^{-10}$	[48]
CoP_2Cl_2	T_d	-16,2	1000	25,8	$1,2 \cdot 10^{-9}$	[54]
CoP_2Cl_2	T_d	-14,4	1000	24,3	$2,1 \cdot 10^{-10}$	[54]
CoP_2Cl_2	T_d	-15,4	1000	20,8	$6,0 \cdot 10^{-9}$	[54]
CoN_4	C_{3v}	16	1500	8,7	$8,0 \cdot 10^{-6}$	[55]
CoN_5	C_{4v}	-40,5	700	11	$3,6 \cdot 10^{-6}$	[56]
CoN_5	C_{4v}	-40,6	2000	17	$5,1 \cdot 10^{-7}$	[56]
CoN_3Cl_2	C_{4v}	n. a.	600	19	$1,07 \cdot 10^{-6}$	[57]
CoN_5	D_{3h}	n. a.	600	12	$5,85 \cdot 10^{-6}$	[57]
CoN_6	D_{3h}	-72	2000	23	$4 \cdot 10^{-6}$	[55]
CoO_6	D_{3h}	-115	0	76	$1,0 \cdot 10^{-7}$	[58]
CoN_6	O_h	98	1000	16,2	$4 \cdot 10^{-7}$	[49]
CoN_2O_4	O_h	29,8	1000	5,6	$1,0 \cdot 10^{-5}$	[47]
CoN_3O_3	O_h	41,7	1000	15,7	$8,9 \cdot 10^{-7}$	[50]
CoO_5Cl	O_h	7,3	1000	7,9	$6,1 \cdot 10^{-6}$	[59]
CoO_5Br	O_h	9,7	1000	14,5	$1,0 \cdot 10^{-6}$	[59]

^aZeigt langsames Relaxieren der Magnetisierung, allerdings konnte in den Arrheniusplot keine lineare Regression gelegt werden.

eine Hysterese zeigen, kann dabei nicht gesagt werden, da Standardmessgeräte nur bis zu einer Temperatur von 1,8 bzw. 2,0 K messen können. Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen wurden daher für den Großteil der Komplexe nicht durchgeführt. Es ist demzufolge durchaus möglich, dass die Komplexe, die auch ohne externes Magnetfeld SIM-Verhalten zeigen, im Temperaturbereich von 0,03 bis 1 K eine offene Hysterese aufweisen.

Motivation und Aufgabenstellung

Einzelionmagnete sind vielversprechende Materialien, die vor allem in Computern und Speichermedien Einsatz finden können. Im Vergleich zu herkömmlichen makromolekularen Magneten ermöglicht die Verwendung von Einzelmolekülmagneten eine Erhöhung der Speicherdichte um den Faktor 300.^[60] Da SIMs zum Großteil als magnetisches Zentrum nur ein Metallion aufweisen, sind diese in der Regel kleiner als SMMs, wodurch die Speicherdichte nochmals erhöht werden könnte. Allerdings sind die gewünschten Eigenschaften derzeit nur bei sehr tiefen Temperaturen zugänglich, was sie für eine kommerzielle Anwendung uninteressant erscheinen lässt. Des Weiteren ist es zum Teil unklar, welche strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Ligand aufweisen muss, damit das magnetische Verhalten verbessert werden kann.

Cobalt(II)-Ionen sind aufgrund ihrer sehr hohen Anisotropie vielversprechende Ionen für die Synthese von SIMs. Obwohl bereits einige Komplexe mit SIM-Eigenschaften publiziert wurden, fehlt eine systematische Untersuchung von Einflüssen auf die Größe der Anisotropiebarriere sowie die axiale und rhombische Nullfeldaufspaltung. Bei einem Vergleich der literaturbekannten Cobalt(II)-SIMs bieten sich für eine derartige Untersuchung vor allem Verbindungen mit einer tetraedrischen Koordinationsumgebung an. Diese sind zahlenmäßig am häufigsten vertreten und weisen zudem sowohl hohe axiale Nullfeldaufspaltungen als auch große Anisotropiebarrieren auf. Bei den Komplexen mit einer $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -Donorumgebung sind diese Eigenschaften bereits gut ausgeprägt. Die Wahl von Donoratomen aus höheren Perioden führt zwar zu einer größeren axialen Anisotropie, jedoch scheint sich dadurch die Höhe der Barriere nicht zu ändern.^[45,61] Ein erstes Ziel dieser Arbeit bestand somit darin, Parameter zu definieren, welche die magnetische Anisotropie gezielt beeinflussen. Darauf aufbauend waren Synthesevorschläge für bessere SIMs zu entwickeln.

Auf Grundlage der Definition derartiger Parameter war eine größere Zahl an Cobalt(II)-Komplexen zu synthetisieren, wobei sich die strukturellen Eigenschaften nur gering ändern sollten. Dazu empfahl es sich ein Ligandsystem zu wählen, welches zum einen leicht zugänglich und zum anderen einfach zu verändern ist. In der bereits auf einem ähnlichen Thema angefertigten Diplomarbeit haben sich Schiff-Basen, die aus einer aromatischen Aldehydkomponente mit einem Anilinderivat synthetisiert wurden, als vielversprechendes Ligandsystem erwiesen.

Ausgehend von dieser Motivation ergaben sich für die vorliegende Dissertation folgende Aufgabenstellungen:

- Derivatisierung von Ligandsystemen, um gezielt Substituenteneffekte und sterische Effekte untersuchen zu können.
- Synthese und Kristallisation der entsprechenden Cobalt(II)-Komplexe.
- Umfassende strukturelle und magnetische Untersuchung der erhaltenen Komplexe.
- Untersuchung der auftretenden Relaxationsprozesse.
- Vergleich der magnetischen und strukturellen Eigenschaften und Ableitung von Korrelationen.
- Überprüfung der gefundenen Korrelationen bei den literaturbekannten Komplexen.

Als analytische Werkzeuge sollten dabei Elementaranalyse, Röntgendiffraktometrie, Thermogravimetrie und Massenspektrometrie eingesetzt werden. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften erfolgt dabei über SQUID-magnetometrische Messungen. Durch die Verwendung verschiedenartiger SQUID-Magnetometer können dabei gezielt bestimmte Eigenschaften untersucht werden.

4.1 Strukturanalyse

4.1.1 Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden unter anderem auf ihre intra- und intermolekularen Wechselwirkungen hin untersucht. Die am häufigsten auftretenden Interaktionen sind dabei $\pi \cdots \pi$ -, $H \cdots \pi$ - und *lone-pair* $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen.

$\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen treten, wie der Name schon suggeriert, zwischen aromatischen π -Systemen auf. Der Abstand der Mittelpunkte der Aromaten (Zentroide) liegt dabei zwischen 330 und 380 pm und der Winkel zwischen den beiden Ringebenen kann bis zu 20° betragen.^[62] Des Weiteren haben Berechnungen eine Bindungsenergie von 2 kJ mol⁻¹ für eine typische aromatische $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkung ergeben.^[63]

Als *lone-pair* $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen werden Wechselwirkungen zwischen einem freien Elektronenpaar und einem π -System bezeichnet. Der Abstand zwischen dem Donoratom und dem Zentrum des π -Systems ist dabei von Art und Oxidationsstufe des Donoratoms abhängig. Für Carbonyl $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen können beispielsweise Abstände von 280 bis 380 pm und für Cl $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen von 322 bis 345 pm gefunden werden.^[64,65]

Wasserstoffbrückenbindungen sind elektrostatische Wechselwirkungen, die zwischen einem kovalent gebundenem Wasserstoffatom und dem freien Elektronenpaar eines elektronegativeren Atoms auftreten. Nach dem HSAB-Prinzip (*hard and soft acids and bases*) lassen sich diese als Wechselwirkungen von harten Säuren mit harten Basen erklären.^[66] Da Wasserstoffatome durch Röntgendiffraktometrie in der Regel nicht gefunden werden können, sind Angaben von Wasserstoff \cdots Donoratom-Abständen in der Regel unüblich. Die Abstände der Donoratome können beispielsweise bei Sauerstoff (O \cdots O) zwischen 248 und 333 pm betragen.^[67] Die Bindungsstärke solcher Wechselwirkungen kann sich dabei enorm unterscheiden und von 0,8 bis 160 kJ mol⁻¹ reichen.^[4]

H $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen sind eine schwach ausgeprägte Variante der Wasserstoffbrückenbindungen. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Interaktionen sind diese jedoch Wechselwirkungen von weichen Säuren mit weichen Basen.^[66] Die Bindungslängen zwischen dem Wasserstoffatom und

dem π -System liegen in der Regel zwischen 250 und 330 pm.^[66,68] Eine Untergruppe bilden dabei die T-förmigen (engl. *T-shape*) Wechselwirkungen. Dabei interagiert im Allgemeinen das Wasserstoffatom eines Aromaten mit dem π -System eines zweiten Aromaten.

4.1.2 Shape-Measure

Die Verzerrung der Koordinationsumgebungen von Komplexen kann über die Berechnung des *continuous shape measures* (CShM) bestimmt werden. Das Maß, welches von PINSKY *et al.* vorgestellt wurde, gibt die Ähnlichkeit einer Koordinationsumgebung mit einem idealen Polyeder an.^[69–72] Für die Berechnung wird zunächst ein Referenzpolyeder R gesucht, welcher in Größe, Orientierung im Raum und Anzahl der Eckpunkte der untersuchten Struktur P am nächsten ist. Danach wird der Abstand q_k der äquivalenten Atompositionen der beiden Strukturen zueinander berechnet, mit welchem nach Gleichung 4.1 der CShM-Wert bestimmt werden kann. N ist dabei der Normalisierungsfaktor, durch welchen die CShM-Werte von der Größe des Polyeders unabhängig sind.^[73] Die Berechnungen wurden mit dem Programm SHAPE 2.1 durchgeführt, welches von LLUNELL entwickelt wird.^[74]

$$S_P(R) = \frac{\sum_{k=1}^N q_k^2}{N} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Die erhaltenen CShM-Werte können im Bereich von 0 und 100 liegen, wobei 0 für die perfekte Übereinstimmung mit dem idealen Polyeder und 100 für die größtmögliche Abweichung von diesem steht. Untersuchungen bekannter Strukturen haben ergeben, dass der Wert für Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen in der Regel nicht größer als 40 wird. Werte, die auf eine große Ähnlichkeit mit dem verglichenen Polyeder hinweisen, liegen dabei zwischen 0,1 und 3.^[75]

Des Weiteren kann mit dem Programm der ideale Verzerrungspfad $\varphi_Q(T \rightarrow P)$ zwischen zwei Polyedern (P und T) und die Abweichung von diesem berechnet werden. Alle Strukturen X , die auf ihm liegen, folgen der in Gleichung 4.2 angegebenen Beziehung.^[71] $\theta_{P,T}$ ist dabei eine Konstante, welche für jedes Polyederpaar mit gleicher Anzahl an Ecken vorhanden ist.

$$\theta_{T,P} = \arcsin \frac{\sqrt{S_X(T)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_X(P)}}{10} \quad (4.2)$$

Die Abweichung von diesem Verzerrungspfad $\Delta_Q(P, T)$ eines beliebigen Polyeders Q kann mit Gleichung 4.3 und die prozentuale Position des Polyeders auf diesem Verzerrungspfad $\varphi_Q(T \rightarrow P)$ mit Gleichung 4.4 berechnet werden. Dabei gilt: $\varphi_Q(T \rightarrow P) + \varphi_Q(P \rightarrow T) = 100$. Ist die Abweichung von dem Verzerrungspfad größer zehn, ist die Berechnung der prozentualen Position nicht mehr sinnvoll.

$$\Delta_Q(T, P) = \frac{1}{\theta_{T,P}} \left[\arcsin \frac{\sqrt{S_Q(T)}}{10} + \arcsin \frac{\sqrt{S_Q(P)}}{10} \right] - 1 \quad (4.3)$$

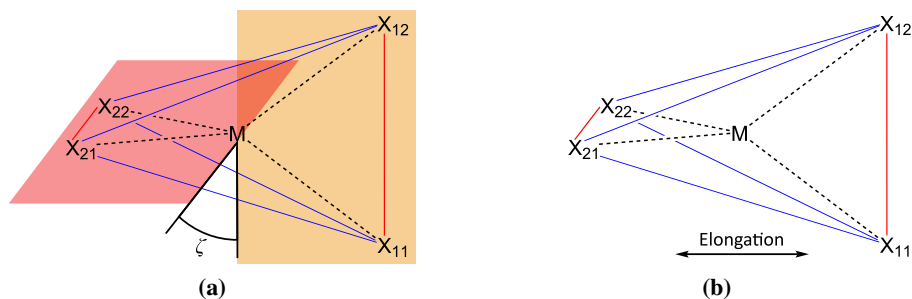


Abbildung 4.1: (a) Definition der Ligandenebenen und des Schnittwinkels ζ zwischen diesen. (b) Zuordnung der Ecken zur Definition der Winkel für den Parameter ε_T . Die roten Kanten repräsentieren dabei die zweizähligen Chelatliganden.

$$\varphi_Q(T \rightarrow P) = \frac{100}{\theta_{T,P}} \arcsin \left(\frac{\sqrt{S_Q(T)}}{10} \right) \quad (4.4)$$

4.1.3 Ligandenebenenwinkel

Für die Beurteilung der Verzerrung einer tetraedrischen Koordinationsumgebung zu einer quadratisch-planaren ist die Betrachtung des Schnittwinkels zwischen den Ligandenebenen ζ möglich. Die Ligandenebenen sind durch die Donoratome eines Chelatligands und das Cobalt(II)-Ion definiert (vgl. Abbildung 4.1a). Für einen idealen Tetraeder beträgt $\zeta = 90^\circ$, für eine ideal quadratisch-planare Konfiguration 0° .

4.1.4 Elongation

Der CShM gibt nur eine allgemeine Information über die Symmetrie der Donorumgebung, jedoch keinen direkten Aufschluss über die Art der Verzerrung. Aus diesem Grund wurde der metrische Parameter ε_T definiert, welcher die Elongation der Koordinationsumgebung widerspiegelt. Dieser Parameter ist spezifisch für tetraedrische Komplexe und ist ein Maß für die Streckung der Donorumgebung entlang einer Achse (siehe Abbildung 4.1b). Für die Berechnung des Parameters wird zunächst der Mittelwert zwischen dem kleinsten Winkel und dem diesem Winkel gegenüberliegenden Winkel (Gleichung 4.5) sowie der Mittelwert der übrigen Winkel gebildet (Gleichung 4.6). Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Komplexen konnte als erster Wert der Mittelwert aus den Bisswinkeln verwendet werden. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Winkeln bildet den Parameter ε_T (Gleichung 4.7).^[15]

$$\alpha_a = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \angle X_{i1} M X_{i2} \quad (4.5)$$

$$\alpha_o = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \angle X_{i1} M X_{2j} \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_T = \frac{\alpha_o}{\alpha_a} \quad (4.7)$$

4.2 Magnetische Messungen

4.2.1 Gleichfeldmessungen

Die Auswertung der Gleichfeldmessungen (DC-Messungen, engl. *direct current*, Gleichstrom) erfolgte entweder mit dem Analyseprogramm *MagProp* aus dem Programmpaket DAVE^[76] oder mit PHI, welches von CHILTON entwickelt wird.^[77] Bei beiden Programmen werden die Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen mittels einer Vollmatrixdiagonalisierung mit dem in Gleichung 4.8 angegebenen Spin-Hamiltonian-Operator simuliert. In diesem ist neben der Zeeman-Wechselwirkung auch die axiale Nullfeldaufspaltung implementiert. Bei der Verwendung eines anisotropen g -Wertes repräsentiert g_{\parallel} den Wert für g_z -Wert und g_{\perp} die gleichgesetzten Werte für g_x und g_y . Um eine Überparametrisierung zu vermeiden, wird auf die Verwendung einer rhombischen Nullfeldaufspaltung verzichtet.

$$\hat{H} = g\mu_B B \hat{S} + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (4.8)$$

Als zusätzlicher Korrekturterm kommt bei den Suszeptibilitätsmessungen die temperaturunabhängige Suszeptibilität χ_{TIP} zum Einsatz. Des Weiteren muss bei manchen Komplexen ein zusätzlicher Term für die intermolekulare Wechselwirkung verwendet werden, welcher mittels der Molekularfeldtheorie (MFT) in die Programme implementiert ist. Im Programm *MagProp* wird dieser Parameter als λ_{int} bezeichnet und ist wie in den Gleichungen 4.9 und 4.10 beschrieben integriert. Er kann sowohl bei der Magnetisierungs-, als auch bei der Suszeptibilitätsmessung verwendet werden. In der Magnetisierungsmessung wird dies über *self-consistent equations* ermöglicht.^[78]

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{\text{Model}}} - \lambda_{\text{int}} \quad (4.9)$$

$$\lambda_{\text{int}} = \frac{zJ}{g^2 \cdot \beta^2} \quad (4.10)$$

β ist das Bohrsche Magneton in molaren Einheiten. Um die Energie in cm^{-1} anzugeben, wird der Wert für β^2 von $0,261 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ genutzt. Durch Umstellen von Gleichung 4.10 kann anschließend der in Gleichung 4.11 beschriebene Umrechnungsfaktor für λ_{int} in zJ erhalten werden. Gleichung 4.12 gibt den Umrechnungsfaktor für *spin-only* Systeme ($g = 2$) an.

$$\lambda_{\text{int}} \cdot g^2 \cdot \beta^2 = zJ \quad (4.11)$$

$$\lambda_{\text{int}} \cdot 1,043 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = zJ \quad (4.12)$$

Im Programm PHI kann die intermolekulare Wechselwirkung lediglich bei der Suszeptibilitätsmessung und nicht bei den Magnetisierungsmessungen genutzt werden (siehe Gleichung 4.13).^[77]

$$\chi_{zI} = \frac{\chi_{\text{TIP}}}{1 - \left(\frac{zJ}{N_A \cdot \mu_B^2} \right) \chi_{\text{TIP}}} \quad (4.13)$$

Dadurch ist es bei Systemen, die derartige Wechselwirkungen aufweisen, nur möglich die Suszeptibilitätsmessung anzupassen. Dies führt dazu, dass nur der Betrag der axialen Nullfeldaufspaltung, aber nicht deren Vorzeichen bestimmbar ist.^[24] Außerdem gehen wichtige Informationen aus den Magnetisierungsmessungen bezüglich der Nullfeldaufspaltung verloren. Die Nullfeldaufspaltung hat bei tieferen Temperaturen einen größeren Einfluss als bei höheren. Da bei der Magnetisierungsmessung im Tieftemperaturbereich im Vergleich zur Suszeptilitätsmessung eine größere Anzahl von Messpunkten aufgenommen wird, gehen bei der Anpassung mit PHI bei Verbindungen mit intermolekularen Wechselwirkungen wichtige Informationen verloren. Aus diesem Grund ist die Nutzung dieses Programmes bei Komplexen, die magnetische inermolekulare Wechselwirkungen aufweisen, nicht empfehlenswert. Die Vorteile dieses Programms liegen jedoch in der simultanen Anpassung der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessung, wodurch die Erzeugung von zwei Datensätzen vermieden wird.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Komplexen wurden die Suszeptibilitäts- und die Magnetisierungsdaten mit dem Programm PHI simultan angepasst. Sofern diese Anpassung keine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen zeigte, wurden die Anpassungen mit dem Paket *MagProp* aus dem Programm DAVE unter Einbezug der intermolekularen Wechselwirkungen durchgeführt. Die Berücksichtigung eines anisotropen g -Wertes bei der zuletzt genannten Methode führt bei einem Großteil der vorgestellten Verbindungen zu einer Überparametrisierung, welche in zu kleinen g_{\perp} -Werten resultiert. Bei der Verwendung eines isotropen g -Wertes würde die Vergleichbarkeit zu den aus den Suszeptibilitätsmessungen erhaltenen Werten nur noch teilweise gegeben sein. Außerdem sind die g -Werte mittels Suszeptibilitätsmessung genauer bestimmbar. Aus diesen Gründen wurde bei den Magnetisierungsmessungen die aus dem Fit der Suszeptibilitätsmessungen erhaltenen anisotropen g -Werte als Fixwert verwendet.

4.2.2 Wechselfeldmessungen

Für die Messung der langsamen Relaxation der Magnetisierung wurde als Messgerät entweder ein MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) oder ein PPMS (*Physical Property Measurement System*) verwendet. Die Wechselfeldmessungen (AC-Messungen, engl. *alternating current*, Wechselstrom) erfolgten mit einem oszillierenden Feld, welches beim MPMS 1 Oe und beim PPMS 10 Oe beträgt, bei Frequenzen zwischen 10 und 1488 Hz (MPMS) bzw. 10 bis 10 000 Hz (PPMS). Die erhaltenen Daten wurden unter Nutzung des Programms ORIGINPRO2016G für jede Temperatur mit Gleichung 4.14 angepasst.

$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_0 - \chi_s}{1 + (i\omega\tau_c)^{1-\alpha}} \quad (4.14)$$

Ein gutes Kriterium für die Güte einer Anpassung sind die Maxima bei der Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des AC-Feldes ω . Sofern bei dieser Auftragung ein Maximum zu erkennen ist, weist die Anpassung erfahrungsgemäß nur einen geringen Fehler auf.

Das durch die Anpassung erhaltene Parameterset beinhaltet neben der isothermen (χ_0 mit $\omega \rightarrow 0$) und der adiabatischen Suszeptibilität (χ_S mit $\omega \rightarrow \infty$) die Relaxationszeit τ_c sowie die Verteilung der Relaxationszeiten α . Dabei kann α zwischen 0 und 1 variieren, wobei 0 für genau eine Relaxationszeit und somit einen Relaxationsprozess und 1 für eine unendliche Zahl an Relaxationszeiten und -prozessen steht. Je größer α ist, desto größer ist dabei die Wahrscheinlichkeit für mehrere parallele Relaxationsprozesse.

Die logarithmische Auftragung der erhaltenen Relaxationszeiten $\ln \tau_c$ wurde gegen die inverse Temperatur T^{-1} dargestellt und an die Gleichung 4.15 angepasst. Diese Form der Darstellung wird auch als Arrheniusplot bezeichnet. In der verwendeten Gleichung werden drei verschiedene Relaxationsprozesse berücksichtigt, der Orbachprozess, der Ramanprozess und das Quantentunneln der Magnetisierung (siehe Abschnitt 2.2). Im Allgemeinen wurden für die Anpassungen nur die Relaxationszeiten der Temperaturen verwendet, bei denen das bereits erwähnte Maximum in der Auftragung von χ'' vs. ω vorhanden ist. Allerdings können unter bestimmten Bedingungen auch Werte ohne dieses Maximum in den Fit mit einbezogen werden. Dafür müssen diese zum einen im Tieftemperaturbereich liegen und zum anderen eine geringe Standardabweichung aufweisen sowie dem allgemeinen Trend der Kurve folgen. Dadurch sind mehr Informationen über die Tieftemperaturprozesse zugänglich. Bei welchen Messungen dies angewandt wurde, ist im jeweiligen Kapitel beschrieben. Für Werte im Hochtemperaturbereich wurde dieses Verfahren nicht angewendet, da so die Größe der Anisotropiebarriere verfälscht werden könnte.

$$\tau_c^{-1} = AT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-U_{\text{eff}}}{T \cdot k_B}\right) + v_{\text{QTM}} \quad (4.15)$$

Raman *Orbach* *QTM*

Für den Ramanprozess sollte der Exponent n für Systeme mit Kramerdoublets den Wert 9 und bei der zusätzlichen Anwesenheit von energetisch tief liegenden Zuständen den Wert 5 annehmen.^[60,79] Allerdings wurden in der Literatur bereits mehrmals von niedrigeren Werte berichtet.^[16,50,80–82] Diese treten vor allem dann auf, wenn bei dem Relaxationsprozess eher optische als Schwingungsphononen eine Rolle spielen.^[83,84] Bei dem Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Relaxationen der Magnetisierung wurde für n ein fester Wert von 5 angenommen. In manchen Fällen erwies es sich jedoch als sinnvoller, den Parameter in die Anpassung mit einzubeziehen.

Ausgehend von der Datenlage und den untersuchten Temperaturbereichen sind bei den jeweiligen Komplexen in den Arrheniusplots zum Teil nur bestimmte Relaxationsprozesse zu beobachten. Ursache hierfür ist, dass nicht alle Prozesse bei allen Komplexen auftreten. Die Messdaten können dabei nach verschiedenen Modellen analysiert werden: Fit unter ausschließlicher Betrachtung des

Orbachprozesses im linearen Hochtemperaturbereich und Fit unter Einbezug einzelner oder mehrerer Prozesse über den gesamten Temperaturbereich.

4.3 Theoretische Berechnungen

Zusätzlich zu den experimentellen Methoden wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe von BÖHME aus der Arbeitsgruppe PLASS mittels quantenmechanischer Methoden berechnet. Die Ergebnisse können in dieser Arbeit als Vergleichswerte verwendet werden. Dabei wurden DFT-Berechnungen mit dem Programmpaket Turbomole 7.1 durchgeführt.^[85] Die molekulare Struktur der Modelle basiert auf den atomaren Positionen, die durch die Röntgenstrukturanalyse der entsprechenden Komplexe erhalten wurde. Innerhalb dieser Strukturmodelle erfolgte die Optimierung der Wasserstoffatome auf dem RI-DFT^[86–88]/BP86^[89,90]/def2-SVP^[91] Niveau. Um die Rechenzeit zu minimieren, wurden die Cobalt(II)-Ionen während dieser Optimierungen durch Zink(II)-Ionen ersetzt. Dies ist möglich, da beide Ionen die gleiche Ladung und Größe aufweisen, Zink(II)-Ionen jedoch diamagnetisch sind, was zu kürzeren Rechenzeiten führt. Für die Berechnung der magnetischen Einzelioneneigenschaften wurden *ab initio* Berechnungen mit Molcas 8.0 SP1^[92–95] durchgeführt. Das Einbinden von relativistischen Effekten erfolgte durch einen Douglas-Kroll-Hess-Hamiltonoperator zweiter Ordnung in Kombination mit ANO-RCC Basissätzen (Co und N Donoratome: ANO-RCC-VTZP; andere Atome: ANO-RCC-VDZ).^[96–98] CASSCF-Berechnungen wurden mit 7 Elektronen in 10 Orbitalen (3d und 4d-Schalen) für 10 Quartett- (4F , 4P) und 40 Dublettzustände (2G , 2P , 2H , 2D , 2D , 2F) durchgeführt. Um die Rechenzeit zu optimieren, wurden bei diesen Berechnungen Cholesky-Zerlegungen von Zweielektronenintegralen angewandt (Schwellwert: 10^{-8} atomare Einheiten). Anschließend wurden die dynamischen Elektronenkorrelationen durch die Ausführung von CASPT2-Berechnung auf Basis der CASSCF-Wellenfunktionen für alle Quartett- und die zwölf untersten Dublettzustände (2G , 2P) durchgeführt. Die RASSI-SO-Berechnungen wurden auf Basis von CASSCF/CASPT2-Wellenfunktionen realisiert, um das Mischen verschiedener Multiplizitäten und Spin-Bahn-Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Das SINGLE_ANISO-Modul wurde abschließend genutzt, um die magnetischen Eigenschaften der Einzelionen zu berechnen.

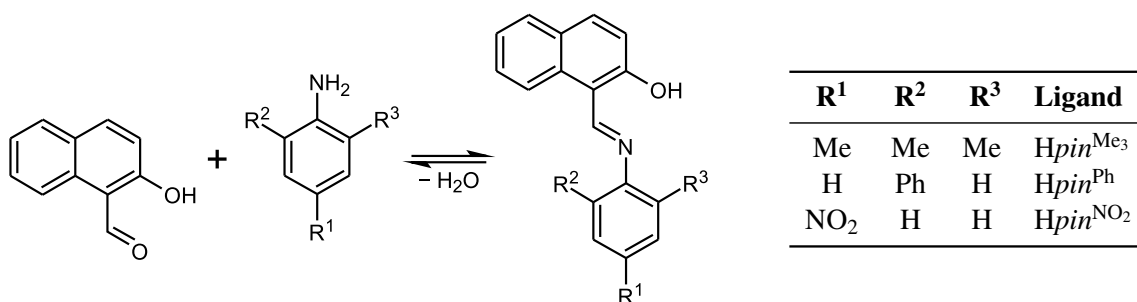
5.1 Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden

5.1.1 Ligandsystem

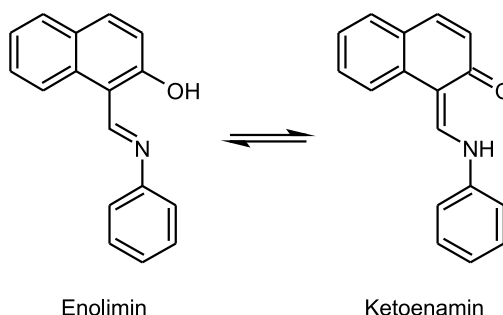
Das Ligandsystem basiert auf den Schiff-Basen von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd und Anilinderivaten. Erste Ergebnisse mit diesem System konnten bereits während der vorangegangenen Diplomarbeit erhalten^[52] und auch später veröffentlicht werden.^[15] Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Untersuchungen fortgeführt und weitere Substituenteneinflüsse untersucht.

Die Synthese naphthalidenbasierender Liganden beruht auf der Schiff-Base-Kondensation von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd mit einem Anilinderivat. Dazu wurden die Edukte in Ethanol für etwa eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend abgekühlt. Während dieses Abkühlens kristallisierte ein Großteil der Liganden bereits aus. War dies nicht der Fall, wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeengt und zum Kristallisieren bei 3 °C gelagert. Die Analyse der erhaltenen Produkte erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. In den mittels Massenspektrometrie erhaltenen Spektren sind für alle Liganden die entsprechenden Molpeaks zu finden. Die Reinheit der erhaltenen Stoffe konnte durch die NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Das Ligandsystem stellt einen Sauerstoffdonor und einen Stickstoffdonor zur Verfügung. Bei Koordination von zwei Liganden wird dadurch die Bildung von tetraedrischen und quadratisch-planaren Komplexen ermöglicht. Letztere werden jedoch nur erhalten, wenn an den beiden Positionen R^2 und R^3 sterisch anspruchsvolle Reste substituiert sind (vgl. Schema 5.1).^[52] Wird nur eine der beiden Stellen substituiert, kann eine Zwischenstufe erhalten werden.^[15,99] Eine wesentliche Eigenschaft dieses Ligandsystems ist dessen Ketoenamin-Enolimintautomerie (siehe Schema 5.2), was zu einer gleichmäßigeren Ladungsverteilung zwischen den zwei Donoratomen führt. Die Verwendung eines elektronenziehenden Substituenten als R^1 am Anilinderivat kann diesen Effekt noch verstärken. Die in dieser Arbeit verwendeten Liganden sind in Schema 5.1 aufgeführt.



Schema 5.1: Reaktionsgleichung für die Synthese der naphthalidenbasierende Liganden. Die Tabelle zeigt die verwendeten Derivate.



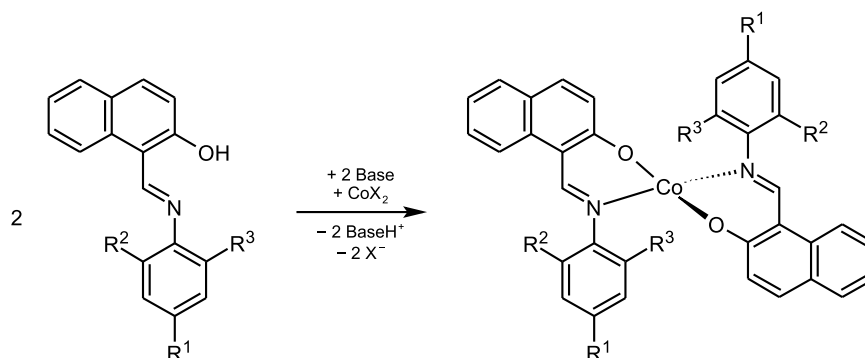
Schema 5.2: Schematische Darstellung der auftretenden Ketoenamin-Enolimintautomerie der naphthalidenbasierenden Liganden.

5.1.2 Synthese und allgemeine Informationen zu den Cobalt(II)-Komplexen

Die Synthese der Komplexe erfolgte auf verschiedenen Wegen. Generell wurden für alle Verbindungen zwei Äquivalente des entsprechenden Liganden mit einem Äquivalent eines Cobalt(II)-Salzes umgesetzt (Schema 5.3). Bei allen Komplexen außer $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ kam dabei Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat zum Einsatz, für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat. Für die Synthese der Verbindungen $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden der Ligand und das Cobalt(II)-Salz in einer 1:1 (Volumenverhältnis) Mischung von Methanol und Dichlormethan gelöst, die erhaltene Lösung filtriert und zum Kristallisieren stehen gelassen. Durch das langsame Verdunsten der Lösungsmittel haben sich dabei röntgenfähige Einkristalle gebildet.

Die Synthese von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ erfolgte durch eine ähnliche Herangehensweise. Allerdings wurde dabei der Ligand separat in Dichlormethan gelöst und mit einer methanolischen Lösung von Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat überschichtet. Durch Diffusion konnte dabei eine langsame Komplexbildung ermöglicht werden. Bereits nach wenigen Tagen war es möglich Einkristalle zu isolieren, deren Qualität ausreichend für Messungen mittels Röntgendiffraktometrie war.

Für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ wurden das Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat und Hpin^{Ph} zunächst in Ethanol gelöst. Die Deprotonierung des Liganden erfolgte dabei durch die Zugabe von Kaliumhydroxid. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, der sich beim anschließenden Abkühlen gebildete rote Feststoff abfiltriert und in einem Gemisch aus Aceton und Methanol (Volumenver-



Schema 5.3: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden.

hältnis 2:1) gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierten nach wenigen Tagen röntgenfähige Einkristalle aus.

Die strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Komplexe erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die Massenspektren der Komplexe weisen dabei alle den erwarteten Molpeak auf. Die Resultate der Elementaranalyse zeigen maximal 0,5 % Abweichung von den berechneten Werten, was die Reinheit der erhaltenen Komplexe bestätigt. Zudem kann durch die Elementaranalyse für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kokristallisiertes Dichlormethan nachgewiesen werden, welches zusätzlich durch die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (Messtemperatur: 133 K) bestätigt wird. Dabei ist es möglich für die Verbindung $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ein Äquivalent und für den Komplex $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ 0,65 Äquivalente an Dichlormethan zu identifizieren. Für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ deckt sich das mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie, während für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ mittels Elementaranalyse 0,35 Äquivalente zu wenig gefunden werden. Ursache für die Diskrepanz ist das Verdunsten des Lösungsmittels während der Trocknung und Lagerung der Probe.

Zur Überprüfung, ob bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ das Lösungsmittel auch nach dem Trocknen im Komplex bleibt, wurde diese Verbindungen thermogravimetrisch untersucht. Die erhaltenen Messkurven sind in den Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang dargestellt. Für den Komplex $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ ist dabei eine Abnahme der Masse zwischen 78 und 110 °C zu erkennen. Der Massenverlust beträgt 4,2 %. Des Weiteren ist bereits von Beginn der Messung an eine geringe Abnahme der Masse ersichtlich. Es ist davon auszugehen, dass dieser Massenverlust auf das Verdampfen des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Wie bereits erwähnt, wurde mittels Röntgendiffraktometrie ein Äquivalent Dichlormethan in der Verbindung gefunden, welches 11,8 % der Gesamtmasse entspricht. Der gefundene Massenverlust ist hingegen viel geringer und entspricht 0,35 Äquivalenten Dichlormethan, wodurch die Aussage, welche mittels der Elementaranalyse getroffen wurde, bestätigt werden kann. Während der Trocknung und Lagerung der Probe kommt es zu einem Ausdampfen von Dichlormethan.

Bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ nimmt die Masse erst zwischen 167 und 190 °C mit einem Massenverlust von 11,3 % ab. Wird von einem Äquivalent Dichlormethan ausgegangen, entspricht dies 10,8 % und

ist in guter Übereinstimmung mit dem erhaltenen Wert. In Anbetracht der niedrigen Siedetemperatur von Dichlormethan zeugt dies von einer starken thermischen Stabilität.^[100,101] Dies geht einher mit den starken Wasserstoffbrückenbindungen, welche in der Molekülstruktur erkennbar sind (siehe auch den folgenden Abschnitt).^[15] Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ auch nach der Trocknung und Lagerung kein Ausdampfen des Lösungsmittels zu erwarten ist.

5.1.3 Molekülstruktur

Die Neutralkomplexe werden von einem Cobalt(II)-Ion, welches von zwei einfach deprotonierten Liganden koordiniert wird, gebildet. Die dadurch entstehende pseudotetraedrische $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -Koordinationsumgebung ergibt sich aus den deprotonierten Phenolatsauerstoffatomen und den Iminstickstoffatomen. Im Folgenden werden zunächst komplexspezifische Eigenschaften wie Raumgruppe, asymmetrische Einheit und intermolekulare Wechselwirkungen für jeden Komplex separat beschrieben. Aufgrund der Ähnlichkeit der Donorumgebung der Komplexe werden diese anschließend für alle Komplexe mit diesem Ligandsystem zusammen diskutiert.

Der Komplex $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 5.1a) ist in der Elementarzelle vier mal vertreten und enthält neben dem Komplexmolekül noch ein Dichlormethanmolekül. In dem Komplex treten mehrere $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen auf, die zu einem dreidimensionalen Netzwerk führen (siehe Abbildung A.3 im Anhang). Die Abstände zwischen den Protonen und den aromatischen Systemen sowie zwischen $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \pi$ sind in Tabelle A.3 aufgelistet und liegen im für diese Art von Wechselwirkungen üblichen Bereich.^[66,102] Der minimale Abstand von zwei so interagierenden Cobalt(II)-Ionen beträgt dabei 879 pm.

Die Struktur des Cobalt(II)-Komplexes mit dem Liganden Hpin^{Ph} wurde bereits von ČINČIĆ *et al.* publiziert.^[99] Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit erfolgte die Synthese der Verbindung entsprechend den Literaturangaben. Aus diesem Grund wurde fälschlicherweise davon ausgegangen, dass die Struktur der veröffentlichten entspricht. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen wurden demzufolge mit diesen strukturellen Eigenschaften korreliert.^[52] Während dieser Dissertation stellte sich heraus, dass die in der Diplomarbeit beschriebene Substanz eine literaturunbekannte Modifikation ist. Diese beinhaltet zusätzlich zu dem Komplexmolekül ein Dichlormethanmolekül und wird im Folgenden als $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bezeichnet. Des Weiteren war es durch eine Variation des Lösungsmittels möglich, den Komplex ohne cokristallisierendes Lösungsmittel zu erhalten. Die Struktur dieses Komplexes unterscheidet sich nur geringfügig von der bereits von ČINČIĆ *et al.* publizierten Struktur. Diese Unterschiede lassen sich hauptsächlich auf verschiedene Temperaturen während der Messung zurückführen. In Tabelle A.4 im Anhang sind die erhaltenen Zelldimensionen für beide Messungen gegenübergestellt. Dabei ist erkennbar, dass sich die Zelle bei tieferen Temperaturen zusammengezogen hat. Insgesamt konnten also zwei Modifikationen erhalten werden, die sich um das cokristallisierte Lösungsmittel unterscheiden.

$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 5.1b zeigt die Molekülstruktur des Komplexes. Dabei

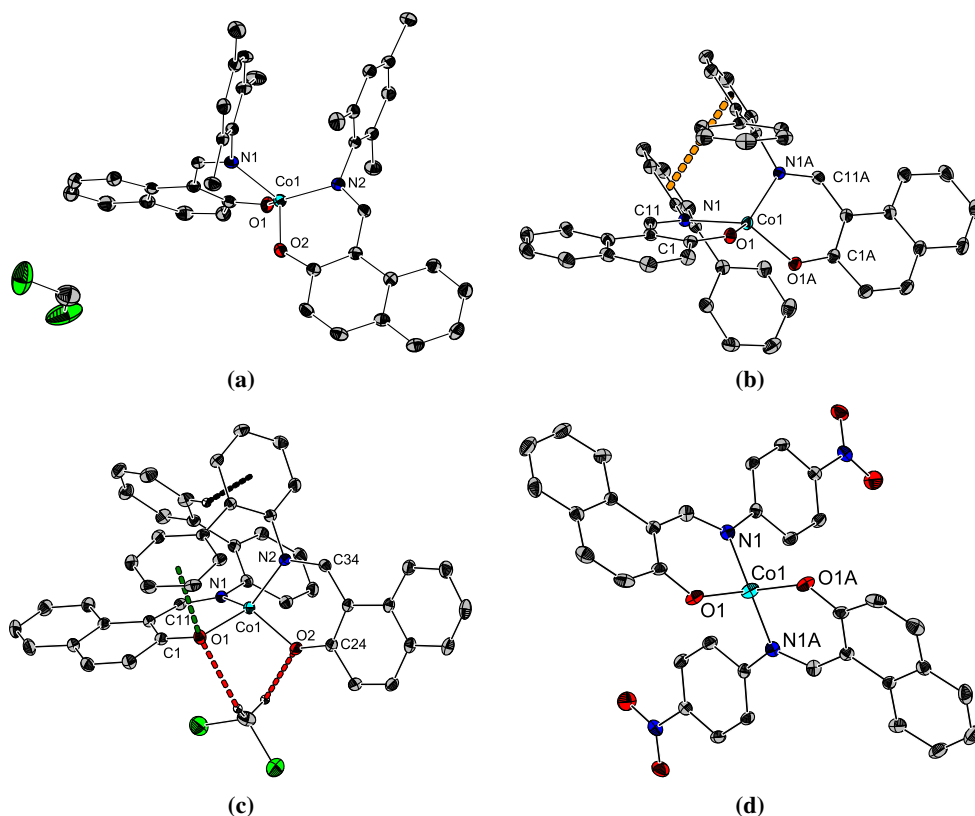


Abbildung 5.1: Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ (a), $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ (b), $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (c) und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ (d). Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Rot gestrichelte Linien repräsentieren Wasserstoffbrückenbindungen, orange gestrichelte Linien $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen, grün gestrichelte Linien *lone-pair* $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Wasserstoffatome, welche nicht in die Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

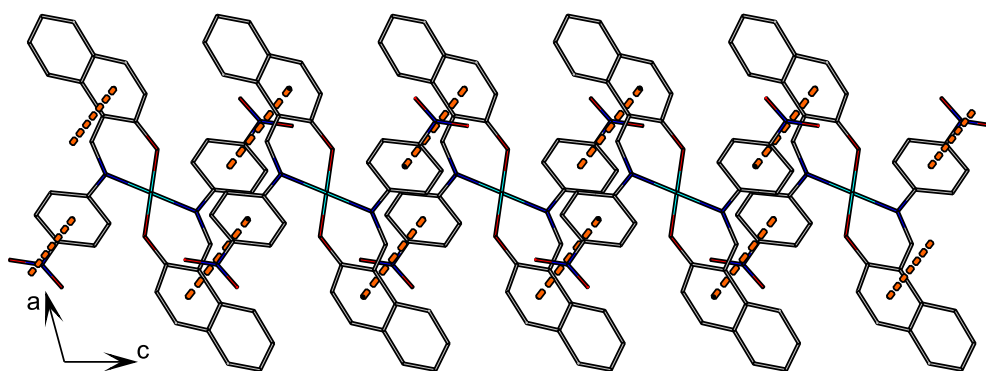


Abbildung 5.2: Darstellung der $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (gestrichelte orange Linien) in $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$, die zur Bildung der Kette entlang der kristallographischen *c*-Achse führen, mit einem Zentroid \cdots Zentroid Abstand von 391,5 pm und einem minimalen Abstand der beiden Aromaten von 355,7 pm.

sind die beiden koordinierenden Liganden kristallographisch äquivalent und können über eine C_2 -Achse ineinander abgebildet werden. Die Elementarzelle beinhaltet vier Komplexmoleküle. Die Verbindung weist lediglich intramolekulare $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen mit einem Zentroid \cdots Zentroid-Abstand von 384 pm und einer Distanz zwischen den Phenylebenen von 331 pm auf. Der kleinste Abstand zwischen zwei nicht wechselwirkenden Cobalt(II)-Ionen beträgt 881 pm.

Die zweite Modifikation, $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Komplexmolekül noch ein Dichlormethanmolekül, welches über Wasserstoffbrückbindungen mit den Phenolatsauerstoffatomen der zwei Chelatliganden interagiert (siehe auch Abbildung 5.1c). Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom des Dichlormethans und dem Sauerstoffatom beträgt dabei 355 ($\text{C} \cdots \text{O1}$) bzw. 300 pm ($\text{C} \cdots \text{O2}$). Des Weiteren sind in dem Komplexmolekül intramolekulare $\text{CH} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen und *lone-pair* (O) $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen zu finden. Die entsprechenden Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle A.5 im Anhang zu finden. Neben den intramolekularen Wechselwirkungen weist die Kristallstruktur auch intermolekulare Wechselwirkungen in Form von $\pi \cdots \pi$ -, $\text{CH} \cdots \pi$ - und *lone-pair* $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen auf (vgl. Abbildung A.4 und A.5 im Anhang).

Der Komplex $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die koordinierenden Liganden sind dabei kristallographisch äquivalent und können über eine C_2 -Achse ineinander überführt werden. Abbildung 5.1d zeigt die Struktur des Moleküls. Die Elementarzelle beinhaltet vier Komplexmoleküle, wobei jedes über $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen mit zwei benachbarten Molekülen interagiert. Dies führt zur Ausbildung von Ketten entlang der kristallographischen c -Achse mit einem intermolekularen $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Abstand von 636 pm (Abbildung 5.2). Diese Ketten interagieren über die in Abbildung A.6 im Anhang gezeigten $\pi \cdots \pi$ - und *lone-pair* $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen, was zur Aufspannung einer Ebene entlang der kristallographischen b - und c -Achse führt. Der Abstand der über diese Wechselwirkungen verknüpften Cobalt(II)-Ionen beträgt dabei 897 pm. Die Ebenen sind untereinander über $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen verknüpft (Abbildung A.7 im Anhang).

Die C–N-Bindungslängen von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$, $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ liegen zwischen 198 und 199 pm, die C–O-Bindungslängen zwischen 190 und 192 pm (siehe Tabelle 5.1). Im Gegensatz dazu sind die C–N-Bindungen des Komplexes $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ mit 202 pm deutlich länger und die C–O-Bindungen mit 188 pm deutlich kürzer. Die C–N-Bindungslängen der Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden variieren zwischen 130 und 133 pm, wobei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ die größten Werte aufweist. Die Bindungen sind im Vergleich zu typischen C–N-Bindungslängen in Schiff-Basen (128 pm) gestreckt. Im Gegensatz dazu sind die C–O-Bindungslängen (ca. 130 pm) in Bezug zu vergleichbaren C–O-Bindungen von Arylalkoholen (136 pm) gestaucht.^[103] Die Bisswinkel aller Komplexe liegen zwischen 92,8 und 93,9° und variieren zwischen den Komplexen nur sehr gering.

Die genauere Untersuchung der Donorumgebung erfolgte nach den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Methoden und die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Bei Betrachtung der erhaltenen SHAPE-Parameter wird deutlich, dass die Komplexe $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ in

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen in pm der Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet.

	[Co(<i>pin</i> ^{Me₃}) ₂]	[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂]	[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂ ·CH ₂ Cl ₂]	[Co(<i>pin</i> ^{NO₂}) ₂]
Co–N1	198,17(17)		198,82(13)	
Co–N2/N1A	197,42(17)	199,41(11)	198,26(13)	202,1(3)
Co–O1	192,21(15)		190,84(11)	
Co–O2/O1A	190,04(15)	191,08(10)	191,71(11)	188,3(3)
Co···Co ^a	878,8	881,3 ^b	939,1	636,0
C–N	129,8(3)		131,1(2)	
	130,3(3)	131,11(17)	131,7(2)	132,5(4)
C–O	130,1(3)		129,96(19)	
	129,7(3)	129,74(16)	130,15(19)	129,7(4)

^aKleinster intermolekularer Abstand zweier Cobalt(II)-Atome, die über intermolekulare Wechselwirkungen verbunden sind. ^bDa keine intermolekulare Wechselwirkungen vorhanden: kleinster intermolekularer Abstand zweier nicht wechselwirkender Cobalt(II)-Atome.

Tabelle 5.2: Berechnete Werte zur Analyse der Verzerrung der Koordinationsumgebung für die Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden.

	$S(T_d)$	$S(D_{4h})$	$\varphi(T_d \rightarrow D_{4h}) / \%$	Δ	$\zeta / ^\circ$	ϵ_T
[Co(<i>pin</i> ^{Me₃}) ₂]	2,12	25,89	23,7	10,4	86,1	1,26
[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂]	4,80	15,68	35,9	2,0	65,3	1,28
[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂ ·CH ₂ Cl ₂]	2,74	22,18	27,0	6,7	78,8	1,26
[Co(<i>pin</i> ^{NO₂}) ₂]	2,11	26,44	23,7	11,4	87,0	1,25

Bezug auf die Ähnlichkeit zu einem Tetraeder (2,11 bzw. 2,12) vergleichbar sind. Die Verbindungen [Co(*pin*^{Ph})₂] und [Co(*pin*^{Ph})₂·CH₂Cl₂] weisen mit 2,74 und 4,80 einen zum Teil weitaus größeren CShM auf. Diese Verzerrung der beiden Komplexe kann auf den Verzerrungspfad zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch-planaren Koordination zurückgeführt werden. Die Donorumgebung von [Co(*pin*^{Ph})₂] liegt dabei bei 34 % des Umwandlungspfades und weicht auch kaum vom idealen Umwandlungspfad ab. Dafür spricht auch der relativ kleine Schnittwinkel ζ zwischen den Ligandenebenen (65°). Die Koordinationsumgebung von [Co(*pin*^{Ph})₂·CH₂Cl₂] ist mit einem Schnittwinkel von 79° (27 % des Umwandlungspfades) noch nicht so stark hin zu einer quadratisch-planaren Koordination verzerrt. Im Gegensatz dazu sind sich die Komplexe in Hinsicht auf ihre Elongation sehr ähnlich. Die erhaltenen Werte für ϵ_T liegen zwischen 1,25 und 1,28.

5.1.4 Magnetische Eigenschaften

Die Suszeptibilitätsmessungen (Abbildung 5.3) der in diesem Kapitel präsentierten Komplexe weisen *spin-only* Werte zwischen 2,27 und 2,56 cm³ K mol^{−1} auf, welche höher sind als der für Verbindungen mit $S = 3/2$ theoretische Wert von 1,875 cm³ K mol^{−1}.^[24] Dies ist jedoch nicht unüblich für tetraedrische Cobalt(II)-Komplexe und ist auf die für diese Systeme hohe Spin-Bahn-Kopplung

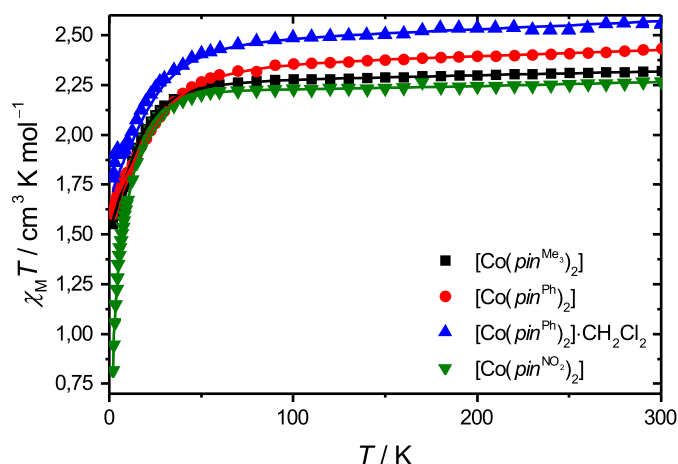


Abbildung 5.3: Darstellung von $\chi_M T$ gegen T für die Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden. Punkte repräsentieren die Messwerte, Linien die beste erhaltene Anpassung (siehe auch Tabelle 5.3 und 5.4).

zurückzuführen.^[104–107] Die Darstellung von $\chi_M T$ gegen die Temperatur zeigt für alle Komplexe einen ähnlichen Verlauf (Abbildung 5.3). Zwischen 50 und 300 K sind die erhaltenen Messwerte nahezu konstant und nehmen dann bis 2 K stark ab, so dass sie schließlich Werte zwischen 1,57 und 1,78 cm³ K mol⁻¹ erreichen. Eine Ausnahme bildet hierbei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$, bei welchem eine stärkere Abnahme der Werte zu beobachten ist und bei 2 K letztlich einen Wert von 0,81 cm³ K mol⁻¹ aufweist. Gründe für die Abnahme der Suszeptibilität bei niedrigeren Temperaturen können eine hohe magnetische Anisotropie und/oder antiferromagnetische intermolekulare Wechselwirkungen sein. Die Kombination von beidem ist vor allem bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ zu vermuten, da dieser einen besonders niedrigen Wert für $\chi_M T$ bei 2 K aufweist. Bei den anderen Verbindungen wird lediglich die hohe magnetische Anisotropie als Ursache vermutet.

Zusätzlich zu den Suszeptibilitätsmessungen wurden feld- und temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bei Temperaturen zwischen 2 und 5 K mit Feldern bis zu 5 T durchgeführt. Keine der Verbindungen zeigte dabei eine Sättigung der Magnetisierung (siehe auch Abbildung A.8 im Anhang), was einen erneuten Hinweis auf eine hohe Anisotropie darstellt. Die erhaltenen Messdaten wurden nach den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methoden durch die Verwendung der Programme PHI und DAVE analysiert. Die entsprechenden Parametersätze sind in den Tabellen 5.3 und 5.4 aufgeführt.

Die Fits der erhaltenen Messdaten unter Nutzung von PHI ergeben für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$, $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ Werte für g_\perp von 2,12 bis 2,17 und für g_\parallel zwischen 2,32 und 2,46. Des Weiteren liegen die erhaltenen Werte für D zwischen $-19,8$ und $-31,4$ cm⁻¹ und weisen somit auf eine *easy-axis*-Anisotropie hin. Wie bereits die tiefen Werte für $\chi_M T$ bei 2 K vermuten ließen, müssen bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ intermolekulare Wechselwirkungen in die Anpassung der Messdaten mit einbezogen werden (siehe auch Abschnitt 4.2). Der für zJ erhaltene Wert beträgt dabei $-0,359$ cm⁻¹. In der Verbindung treten somit schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen auf. Da die Berücksich-

Tabelle 5.3: Parameter erhalten aus den simultanen Anpassungen der DC-Messdaten mit dem Programm PHI. Für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ konnte aufgrund des Vorhandenseins von intermolekularen Wechselwirkungen nur die Suszeptibilitätsmessung gefittet werden.

	g_{\perp}	g_{\parallel}	D / cm^{-1}	$\chi_{\text{TIP}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	zJ / cm^{-1}
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$	2,12	2,32	−19,8	$2,2 \cdot 10^{-4}$	n. a.
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$	2,12	2,39	−31,4	$3,5 \cdot 10^{-4}$	n. a.
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,17	2,46	−29,5	$5,0 \cdot 10^{-4}$	n. a.
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$	1,75	2,68	27,7	$5,0 \cdot 10^{-4}$	−0,359

Tabelle 5.4: Erhaltene Parameter aus den Fits der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen mit dem Programm DAVE.

	Fit von $\chi_{\text{M}} T$					Fit von M_{mag}	
	g_{\perp}	g_{\parallel}	$ D / \text{cm}^{-1}$	$\chi_{\text{TIP}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	zJ / cm^{-1}	D / cm^{-1}	zJ / cm^{-1}
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$	2,12	2,32	20,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	n. a.	−14,5	n. a.
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$	2,12	2,40	30,8	$3,6 \cdot 10^{-4}$	n. a.	−21,4	n. a.
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,10	2,53	32,4	$5,0 \cdot 10^{-4}$	n. a.	−27,2	n. a.
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$	1,97	2,47	20,0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	−0,231	−19,7	−0,712

tigung von intermolekularen Wechselwirkungen bei PHI nur für Suszeptibilitätsmessungen möglich ist, wurden für diesen Komplex lediglich diese ausgewertet. Der erhaltene Wert für g_{\perp} beträgt 1,75 und weist somit eine große Abweichung von den g_{\perp} -Werten der anderen Verbindungen auf. Im Gegensatz dazu ist der Wert für g_{\parallel} (2,68) im Vergleich zu den anderen hier beschriebenen Komplexen (2,32 bis 2,46) viel zu groß. Die erhaltene axiale Nullfeldaufspaltung liegt mit einem Betrag von $27,7 \text{ cm}^{-1}$ im selben Bereich wie bei den anderen Komplexen.

Um die erhaltene Fit-Parameter zu überprüfen und die Magnetisierungsmessung von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ auswerten zu können, wurden die Messdaten zusätzlich mit dem Programm DAVE ausgewertet. Dabei liegen die Werte für g_{\perp} zwischen 1,97 und 2,12, für g_{\parallel} zwischen 2,32 und 2,53. Im Gegensatz zu den Anpassungen mit PHI liegen die für den Komplex $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ erhaltenen g -Werte im selben Bereich wie bei den anderen Verbindungen. Demzufolge ist in dieser Hinsicht von einer besseren Anpassung auszugehen. Die erhaltenen Werte für $|D|$ liegen zwischen 20,0 und $32,4 \text{ cm}^{-1}$. Erneut mussten bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ magnetische intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt werden, was für zJ einen Wert von $-0,231 \text{ cm}^{-1}$ ergab. Insgesamt konnten bei den Suszeptibilitätsmessungen die durch PHI erhaltenen Werte sehr gut reproduziert werden.

Der Fit der Magnetisierungsmessungen zeigt, dass alle Komplexe eine negative axiale Nullfeldaufspaltung aufweisen ($-14,5$ bis $-21,4 \text{ cm}^{-1}$). Der Wert für den Komplex $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist dabei mit $-27,2 \text{ cm}^{-1}$ leicht höher als bei den anderen drei Komplexen. Die erhaltenen Werte sind im Vergleich zu den aus den Suszeptibilitätsmessungen und mittels PHI erhaltenen Werten alle niedriger.

Trotzdem konnten für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ gute Übereinstimmungen zwischen der Suszeptibilitäts- und der Magnetisierungsmessung mit Abweichungen von maximal 5 cm^{-1} erhalten werden. Dabei ist zu beachten, dass bei der Suszeptibilitätsmessung lediglich der Betrag der axialen Nullfeldaufspaltung erhalten werden kann. Des Weiteren beträgt der für zJ erhaltene Wert von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ $-0,712 \text{ cm}^{-1}$ und ist somit größer als der aus der Anpassung der Suszeptibilitätsmessung erhaltene Wert ($-0,359 \text{ cm}^{-1}$). Da jedoch intermolekulare Wechselwirkungen bei niedrigen Temperaturen einen größeren Einfluss haben als bei höheren und bei den Magnetisierungsmessungen in diesem Temperaturbereich mehr Messpunkte aufgenommen wurden, ist dem Wert aus den Magnetisierungsmessungen eher zu vertrauen. Für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$, $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ stellen die Werte, welche mit dem Programm PHI erhalten wurden, die günstigeren Parametersätze dar, wohingegen für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ die Werte mit dem Programm DAVE die sinnvolleren Parameter sind. Die Ergebnisse der beiden Programme werden ausführlich in Kapitel 6 verglichen und diskutiert.

Zusätzlich zu den experimentellen Methoden wurde ein Teil der Komplexe mittels der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Methoden von BÖHME berechnet. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 5.5 angegeben. Der Vergleich der Parameter zeigt vor allem bei der Rhombizität E/D große Unterschiede zwischen den Komplexen. Während $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ nahezu keine Rhombizität aufweist, zeigt $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ eine große Rhombizität. Die Rhombizität von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ liegt genau zwischen den anderen beiden Komplexen. Dies korreliert gut mit dem Schnittwinkel zwischen den Ligandenwinkeln und demzufolge auch mit der Position auf dem Umwandlungspfad zwischen einer tetradrischen und einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung. $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ weist die größte Verzerrung auf, gefolgt von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$. Allerdings ist auch zu beobachten, dass die axiale Nullfeldaufspaltung mit größerer Verzerrung höhere Werte annimmt. Etwaige Substituenteneinflüsse können dabei vernachlässigt werden, da zumindest $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ den gleichen Liganden aufweisen. Der Unterschied in der Struktur ist lediglich auf kokristallisiertes Lösungsmittel zurückzuführen. Aufgrund der starken Bindung des Dichlormethanmoleküls durch Wasserstoffbrücken an das Komplexmolekül kann zudem davon ausgegangen werden, dass dies auch während der Messung der Probe im SQUID-Magnetometer nicht ausdampft.

Der Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen Daten mit den Berechnungen zeigt, dass diese zwar im selben Bereich liegen, die experimentellen Werte für die axiale Nullfeldaufspaltung jedoch geringer sind als die theoretisch berechneten. Da aber vor allem bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ sowohl die rhombische Nullfeldaufspaltung als auch eine Unterscheidung von g_{\perp} in g_x und g_y nicht getroffen wurde, sind die Werte eher als Mittelwert für diese Parameter zu sehen. Der Versuch diese Werte in die Anpassung der Messdaten mit einzubeziehen, führte zu einer Überparametrisierung des Fits und zu physikalisch nicht sinnvollen Werten.

Um das dynamische Verhalten der Komplexe zu untersuchen, wurden Messungen mit einem oszillierenden Magnetfeld von 1 Oe bei Frequenzen von 10 bis 1488 Hz durchgeführt (AC-Messungen). Zusätzlich zu den Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der *in-phase* und *out-of-phase* Suszeptibilität erfolgten auch Messungen bei verschiedenen externen Magnetfeldern. Dabei ist bei allen

Tabelle 5.5: Parameter für die Nullfeldaufspaltung und Bestandteile der g -Tensoren für die zwei tiefstliegenden Kramerdoublets einiger Komplexe mit dem naphthalidenbasierenden Liganden berechnet mittels *ab initio* (CASSCF/CASPT2/RASSI-SO, $S_{\text{eff}} = 3/2$).

	g_x	g_y	g_z	D / cm^{-1}	E / cm^{-1}	E / D
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$	2,09	2,26	2,69	-40,3	-7,9	0,14
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,12	2,19	2,59	-34,67	-2,26	0,07
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$	2,15	2,16	2,56	-32,2	-0,1	0,00

in diesem Abschnitt untersuchten Komplexen bei externen Feldern von 400 und 1000 Oe ein Maximum in der *out-of-phase* Suszeptibilität zu sehen, welches sich mit größeren Frequenzen zu höheren Temperaturen verschiebt (vgl. Abbildungen A.9 bis A.12 im Anhang). Die Verbindung $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ zeigt dieses Verhalten sogar ohne externes Feld (Abbildung A.12 im Anhang). Der Temperaturbereich, in welchem das Maximum beobachtet werden kann, variiert zwischen den Komplexen um fast 2 K. Bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ tritt das Maximum bis 4,1 K auf, bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ bis 4,5 K und bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bis 5,3 K. Die höchste Temperatur weist mit 6,0 K jedoch $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ auf. Die Reihenfolge entspricht der Anordnung der Komplexe nach größer werdender Anisotropie.

Die Messdaten wurden nach den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methoden analysiert. Die mit den erhaltenen Fitparametern simulierten Graphen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Die jeweiligen COLE-COLE-Plots sind im Anhang in den Abbildungen A.9 bis A.12 zu finden.

Die beste Repräsentation der Relaxationszeiten ist ein Arrheniusplot, in welchem $\ln \tau_c$ in Abhängigkeit von der inversen Temperatur T^{-1} dargestellt wird (Abbildung 5.4). Bei allen Verbindungen ist hierbei eine Abnahme von $\ln \tau_c$ mit größer werdenden Temperaturen zu erkennen. Das Verhalten weist auf Orbach- und/oder Ramanprozesse hin, da bei diesen zunächst eine energetische Anregung notwendig ist. Des Weiteren ist bei einigen Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen ein Bereich zu erkennen, in welchem die Relaxationszeit unabhängig von der Temperatur ist, was ein Hinweis auf Quantentunneln der Magnetisierung ist.

Für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ kann bei Temperaturen über 3 K ein linearer temperaturabhängiger Prozess beobachtet werden. Weiterhin zeigt diese Verbindung eine Temperaturunabhängigkeit unterhalb 2,8 K und eine Unabhängigkeit der Relaxationsprozesse vom externen Magnetfeld. Bei den anderen Komplexen ist zum einen eine Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom externen Magnetfeld und zum anderen auch bei höheren Temperaturen kein linearer Verlauf der Relaxationszeiten zu erkennen. Vor allem letzteres weist auf zusätzliche temperaturabhängige Relaxationsprozesse neben dem Orbachprozess, wie beispielsweise Ramanprozesse, hin.

Um die beteiligten Relaxationsprozesse näher zu untersuchen, wurden die Arrheniusplots an Gleichung 4.15 unter Berücksichtigung verschiedener Relaxationsprozesse angepasst. Dabei wurde zunächst der Hochtemperaturbereich der Komplexe unter alleiniger Betrachtung des Orbachprozesses untersucht. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Alle Komplexe zeigen Anisotropiebarrieren zwischen 35 und 43 cm^{-1} . Lediglich für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ konnten hierbei die Messungen

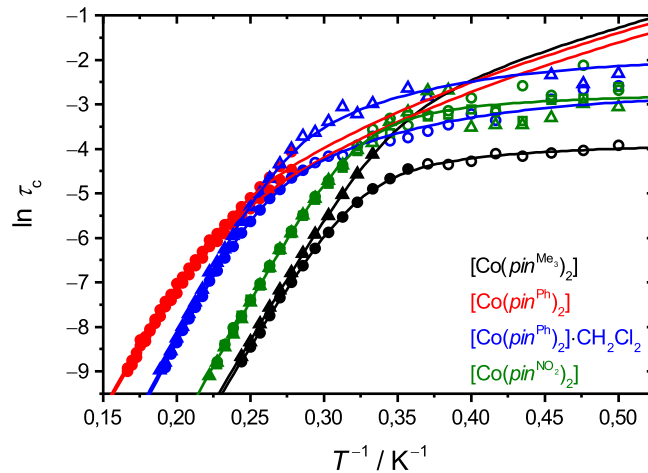


Abbildung 5.4: Arrheniusplots der Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden. Daten mit Quadraten als Symbol repräsentieren die Messungen bei 0 Oe, Kreise die Messungen bei 400 Oe und Dreiecke die Messungen bei 1000 Oe. Nicht gefüllte Symbole kennzeichnen Daten, bei denen kein Maximum in der Repräsentation von χ'' vs. ω zu finden ist, die aber in die Regression mit einbezogen wurden (vgl. Abschnitt 4.2). Linien repräsentieren die beste erhaltene Anpassung an Gleichung 4.15 (Tabelle 5.7).

Tabelle 5.6: Durch Anpassen der Arrheniusgleichungen erhaltene Parameter der Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden unter ausschließlicher Berücksichtigung des Orbachprozesses.

	H_{DC} / Oe	$U_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	τ_0 / s
[Co(<i>pin</i> ^{Me₃}) ₂]	400	35,3(6)	$7(2) \cdot 10^{-10}$
	1000	37,2(4)	$3,9(6) \cdot 10^{-10}$
[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂]	400	35,7(7)	$2,6(4) \cdot 10^{-8}$
	1000	37,1(7)	$2,0(4) \cdot 10^{-8}$
[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂]·CH ₂ Cl ₂	400	43,0(9)	$1,0(3) \cdot 10^{-9}$
	1000	42,1(6)	$1,5(3) \cdot 10^{-9}$
[Co(<i>pin</i> ^{NO₂}) ₂]	0; 400; 1000	39,5(3)	$4,0(5) \cdot 10^{-10}$

bei verschiedenen Feldern simultan gefittet werden. Für die anderen Komplexe erfolgte der Fit für jedes Feld einzeln. Allerdings treten bei den Messungen mit verschiedenen Feldern nur geringe Abweichungen von maximal 2 cm^{-1} auf, was auf eine gute Übereinstimmung hinweist. Die erhaltenen Werte für die Relaxationszeit τ_0 unterscheiden sich jedoch zwischen den Komplexen um bis zu zwei Größenordnungen. Insbesondere [Co(*pin*^{Ph})₂] weist mit $2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ eine besonders langsame Relaxationszeit auf. Ursache hierfür könnte das Zusammenspiel von unterschiedlichen Relaxationsprozessen in dem untersuchten Temperaturbereich sein.

Der Einfluss von weiteren Relaxationsprozessen wurde durch das Anpassen der Arrheniusgleichungen unter zusätzlicher Berücksichtigung des Ramanprozesses und des QTM untersucht. Die daraus resultierenden Parametersets sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. Dabei sind die erhaltenen Anisotropiebarrieren (39 bis 46 cm^{-1}) etwas höher als beim Fit unter ausschließlicher Betrachtung des Orbachprozesses. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auch bei höheren Temperaturen neben dem

Tabelle 5.7: Durch Anpassen der Arrheniusgleichungen erhaltene Parameter der Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden unter Berücksichtigung aller Relaxationsprozesse.

	H_{DC} / Oe	$U_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	τ_0 / s	$A / \text{s}^{-1} \text{K}^{-5}$	$\nu_{\text{QTM}} / \text{Hz}$
[Co(<i>pin</i> ^{Me₃}) ₂]	400	38,8(4)	$1,9(3) \cdot 10^{-10}$	0,19(2)	48(3)
	1000	39,3(4)	$1,8(3) \cdot 10^{-10}$	0,11(1)	na
[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂]	400	42(1)	$7(2) \cdot 10^{-9}$	0,157(6)	na
	1000	43(1)	$6(1) \cdot 10^{-9}$	0,126(7)	na
[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂] \cdot CH ₂ Cl ₂	400	46,1(6)	$4,5(9) \cdot 10^{-10}$	0,120(7)	15(2)
	1000	45,7(7)	$5(1) \cdot 10^{-10}$	0,054(9)	7(2)
[Co(<i>pin</i> ^{NO₂}) ₂]	0; 400; 1000	41(1)	$2(1) \cdot 10^{-10}$	0,06(2)	16(1)

Orbachprozesse weitere Prozesse an der Relaxierung der Magnetisierung beteiligt sind. Die erhaltenen Werte für τ_0 liegen zwar bei diesem Fit näher beieinander, jedoch ist zumindest für [Co(*pin*^{Ph})₂] immer noch eine Abweichung von einer Größenordnung im Vergleich zu den anderen Komplexen zu erkennen.

Ramanprozesse scheinen bei den untersuchten Verbindungen unterschiedliche Rollen zu spielen. Während für [Co(*pin*^{NO₂})₂] ein vergleichsweise niedriger Wert für A von $0,06 \text{ s}^{-1} \text{K}^{-5}$ zu finden ist, zeigt [Co(*pin*^{Me₃})₂] Werte von 0,11 bis $0,19 \text{ s}^{-1} \text{K}^{-5}$. Außerdem konnte das QTM bei dem Fit der Messung von [Co(*pin*^{Me₃})₂] mit einem externen Magnetfeld von 1000 Oe sowie für die Messungen des Komplexes [Co(*pin*^{Ph})₂] nicht berücksichtigt werden. Die erhaltenen Tunnelfrequenzen von [Co(*pin*^{Ph})₂] \cdot CH₂Cl₂ und [Co(*pin*^{NO₂})₂] liegen dabei zwischen 7 und 16 Hz. Für [Co(*pin*^{Me₃})₂] kann bei der Messung mit einem externen Magnetfeld von 400 Oe eine leicht größere Tunnelfrequenz von 48 Hz beobachtet werden.

Die Werte für die Anisotropiebarriere, welche mittels des Fits unter Berücksichtigung aller Relaxationsprozesse für [Co(*pin*^{Me₃})₂] und [Co(*pin*^{NO₂})₂] erhalten wurden, stimmen sehr gut mit den nach Gleichung 2.10 theoretisch vorhergesagten Werten überein (Tabelle 5.8). Allerdings treten für [Co(*pin*^{Ph})₂] und [Co(*pin*^{Ph})₂] \cdot CH₂Cl₂ Abweichungen von bis zu 20 cm^{-1} auf. Ursache hierfür könnten zusätzlich stattfindende Relaxationsprozesse sein. Beide Komplexe mit *Hpin*^{Ph} weisen laut den theoretischen Berechnungen eine höhere Rhombizität auf, durch welche ein Mischen der Zustände und somit weitere Relaxationsprozesse ermöglicht werden. Weiterhin ist es möglich, dass die Magnetisierung bei niedrigeren Temperaturen über andere Wege, wie beispielsweise Schwingungen, relaxieren.^[38,108,109] Um überhaupt Orbachprozesse beobachten zu können, sind höhere Temperaturen notwendig, da bei niedrigeren Temperaturen die Magnetisierung sehr effizient über andere Wege relaxiert. Um dies zu überprüfen, wäre eine Messung mit einer höheren Frequenz des AC-Feldes und somit die Nutzung eines anderen Messgerätes notwendig, da das genutzte MPMS5 nur bis zu einer Frequenz von ca. 1500 Hz messen kann. Dies wäre vor allem für Verbindung [Co(*pin*^{Ph})₂] vielversprechend, da bei dieser auch die Relaxationszeit τ_0 von den anderen abweicht. In Abschnitt 5.3 wird diese Möglichkeit im Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften betrachtet.

[Co(*pin*^{NO₂})₂] hebt sich von den anderen Verbindungen besonders ab, da er auch ohne angelegtes Magnetfeld ein langsames Relaxieren seiner Magnetisierung zeigt. Damit ist er nach dem derzeitigen

Tabelle 5.8: Theoretische Werte für U_{eff} berechnet aus der axialen Nullfeldaufspaltung der magnetischen Messungen (D_{mag}) und den theoretischen Berechnungen (D_{sus}). Sofern der Fit mit PHI durchgeführt wurde, ist nur ein Wert angegeben.

	$2 D / \text{cm}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$	39,6
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$	62,8
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	59,0
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$	$2D_{\text{sus}} = 40,0; 2D_{\text{mag}} = 39,4$

Stand des Wissens der erste Komplex mit einer heteroatomaren Donorumgebung, der dieses Verhalten aufweist. Da die Donorumgebungen der anderen in diesem Abschnitt vorgestellten Komplexe der von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ ähneln, ist dieses Verhalten überraschend. Allerdings zeigen sich vor allem in den N–Co- und O–Co-Bindungslängen Unterschiede von bis zu 4 pm. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Ketoenamin-Enolimintautomerie bei diesem Komplex mehr auf der Seite des Ketoamins liegt und demzufolge auch eine andere Ladungsverteilung zwischen den Donoratomen vorliegt und kann auf den Substituenteneinfluss zurückgeführt werden.

Es ist außerdem zu erkennen, dass die Verbindungen $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ trotz gleicher Liganden unterschiedliches Verhalten zeigen. Der größte Unterschied ist dabei im Temperaturbereich ersichtlich, in welchem das SIM-Verhalten auftritt. Bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ ist es bis 6,0 K zu beobachten, während es bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ lediglich bis 5,3 K beobachtet werden kann. Im Widerspruch hierzu steht jedoch die gefundene Anisotropiebarriere, welche für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ kleiner ist (42 cm^{-1}), als für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (46 cm^{-1}). Des Weiteren ist auch die beobachtete Relaxationszeit τ_0 bei $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ kleiner als bei den anderen Komplexen. Wie bereits erwähnt kann das jedoch auf unterschiedliche Relaxationsprozesse zurückgeführt werden. Um hierbei einen genaueren Einblick zu erhalten und die langsame Relaxation der Magnetisierung auch bei höheren Temperaturen auswerten zu können, muss die Messung an einem PPMS wiederholt werden.

5.2 Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden

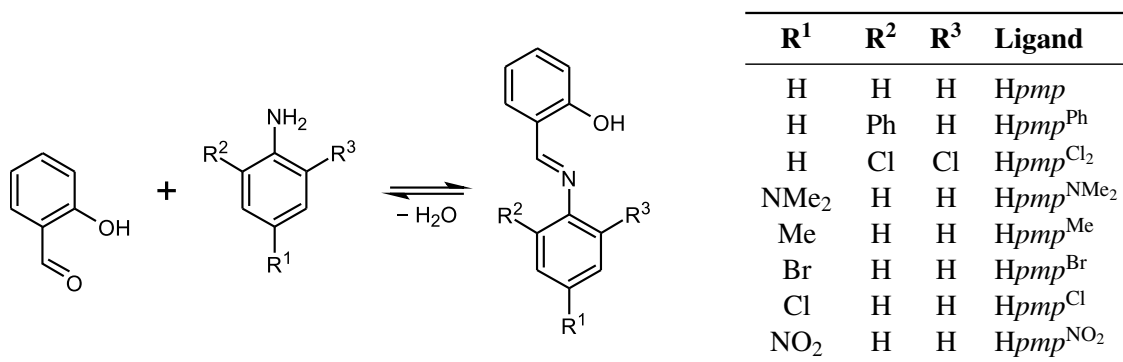
5.2.1 Ligandsystem

Die salicylidenbasierenden Liganden sind Derivate des bereits vorgestellten naphthalidenbasierenden Ligandsystems. Anstelle von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd wird Salicylaldehyd zur Synthese der Schiff-Basen mit den entsprechenden Anilinderivaten verwendet. Dadurch ist die Ketoamin-Enolimitautomerie in Richtung des Enolimins verschoben, was zu einer Veränderung der Donor-Cobalt-Abstände führt. Schema 5.4 zeigt exemplarisch die Synthese der Liganden sowie die verwendeten Derivate. Die Wahl von verschiedenen Substituenten am Anilinderivat ermöglicht es, verschiedene elektronische und sterische Einflüsse auf die Koordinationsphäre zu untersuchen. Durch die Variation des Substituenten an Position R^1 kann primär der elektronische Einfluss untersucht werden. Dabei können neben elektronenziehenden Gruppen, wie Halogenen oder der Nitrogruppe, auch elektronenschiebende Gruppen wie $-NMe_2$ genutzt werden. Eine sterische Hinderung ist durch die Einführung von Substituenten an Position R^2 und R^3 des Anilinderivats möglich.

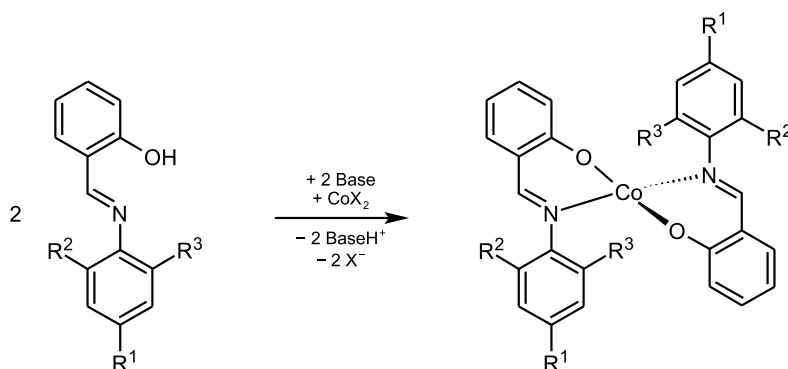
Die Synthese der Liganden erfolgte durch die Kondensation von Salicylaldehyd mit dem entsprechenden Anilinderivat (Schema 5.4). Dazu wurde jeweils ein Äquivalent der Edukte in Ethanol gelöst und über zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während des Abkühlens kristallisierte der Ligand aus und konnte abfiltriert, getrocknet und mittels IR- und NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden.

5.2.2 Synthese und allgemeine Informationen zu den Cobalt(II)-Komplexen

Die Synthese der Cobalt(II)-Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden erfolgte im Allgemeinen durch Zusammengeben einer Cobalt(II)-Salzlösung mit einer Lösung des jeweiligen Liganden (Schema 5.5). Als Cobalt(II)-Salze kamen dabei Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat, Cobalt(II)-perchlorat-Hexahydrat und Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat und als Lösungsmittel Methanol, Aceton, Dichlormethan und/oder Acetonitril. Um die Liganden zu deprotonieren, wurde der Reaktionslösung entweder Kaliumhydroxid oder Triethylamin hinzugefügt. Bei Verwendung von Cobalt(II)-acetat konnte zum



Schema 5.4: Reaktionsgleichung für die Synthese der salicylidenbasierenden Liganden. In der Tabelle sind die verwendeten Derivate aufgeführt.



Schema 5.5: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden.

Teil darauf verzichtet werden, da mit Acetat bereits ein basisch reagierendes Gegenion vorhanden war.

Die Kristallisation der Komplexe erfolgte verschiedenartig. Für [Co(*pmp*)₂], [Co(*pmp*^{Cl₂})₂] und [Co(*pmp*^{Me})₂] wurden sowohl das entsprechende Salz und als auch der Ligand in Methanol unter Rückfluss erhitzt und anschließend abgekühlt. Langsames Verdunsten des Methanols führte dabei nach wenigen Tagen zur Bildung von Einkristallen mit ausreichender Qualität für röntgendiffraktometrische Untersuchungen. Bei [Co(*pmp*^{Ph})₂] und [Co(*pmp*^{NMe₂})₂] wurden die Edukte in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Dichlormethan bzw. Aceton (1:1) gelöst. Dabei konnte auf das Erhitzen des Reaktionsgemischs verzichtet werden. Erneut erfolgte die Kristallisation durch das langsame Verdunsten der Lösungsmittel. Bei [Co(*pmp*^{Br})₂] und [Co(*pmp*^{Cl})₂] wurden die Edukte zunächst in Acetonitril bzw. Methanol gelöst, wodurch sich nahezu sofort ein roter Feststoff bildete. Dieser konnte durch die Zugabe von Dichlormethan gelöst werden. Das langsame Verdunsten der Lösungsmittel führte zum Auskristallisieren der Komplexe. Für die Synthese von [Co(*pmp*^{NO₂})₂] wurde eine Lösung des Liganden in Dichlormethan mit einer methanolischen Lösung des Salzes überschichtet. Durch die langsame Diffusion der Edukte erfolgte die Komplexbildung.

Alle Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen Komplexe wurden mittels Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie analysiert, was sowohl das Vorliegen der entsprechenden Verbindung als auch deren Reinheit bestätigte. Die Ergebnisse der Elementaranalysen weichen um maximal 0,6 % von den berechneten Werten ab. Bei allen Komplexen zeigen die Massespektren die erwarteten Molpeaks.

5.2.3 Molekülstruktur

Die Molekülstruktur des Komplexes [Co(*pmp*^{Br})₂]^[110] ist bereits in der Literatur bekannt. Allerdings wurde diese in dieser Arbeit erstmalig auf die magnetischen Eigenschaften untersucht. Um einen Vergleich mit den anderen synthetisierten Komplexen zu ermöglichen, wird im Folgenden auch dessen Struktur beschrieben.

Alle Komplexe mit dem salicylidenbasierenden Ligandsystem sind Neutralkomplexe und bestehen aus Cobalt(II)-Ionen, welche von zwei einfach deprotonierten Ligandmolekülen koordiniert werden.

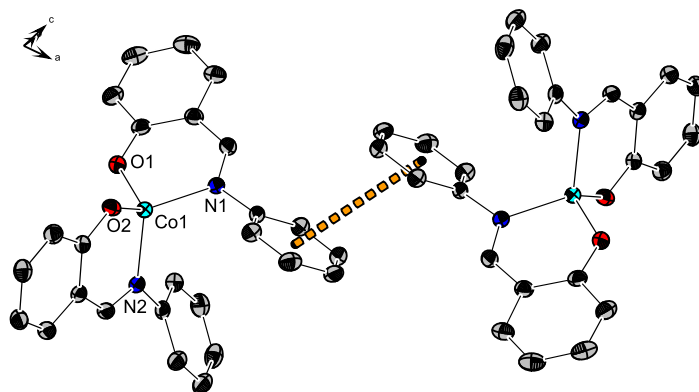


Abbildung 5.5: Darstellung der $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen im Komplex $[\text{Co}(\text{pmp})_2]$ (orange gestrichelte Linien). Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome wurden zur übersichtlicheren Darstellung weggelassen.

Dies führt zu pseudotetraedrischen $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -Koordinationsumgebungen, die durch die deprotonierten Phenolatsauerstoffatome und die Iminstickstoffatome gebildet werden. Die Koordinationsumgebungen aller Komplexe sind sich sehr ähnlich, wodurch eine gemeinsame Betrachtung möglich ist. Zunächst erfolgt jedoch eine separate Beschreibung der jeweiligen Raumgruppen, asymmetrischen Einheiten sowie intra- und intermolekularen Wechselwirkungen.

Der Komplex $[\text{Co}(\text{pmp})_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und hat ein Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit, welche in der Elementarzelle zweifach vertreten ist. Als einzige intermolekulare Wechselwirkung weist diese Verbindung $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen eines Phenylringes mit dem Phenylring eines benachbarten Moleküles mit einem Zentroid \cdots Zentroid-Abstand von 399 pm und einem Abstand der Phenylebenen von 342 pm auf (vgl. Abbildung 5.5). Der intermolekulare Abstand zwischen den so wechselwirkenden Cobalt(II)-Zentren beträgt 1144 pm, wobei der kleinste intermolekulare $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Abstand 837 pm ist.

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$ (Abbildung 5.6) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei halben kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Liganden der beiden Moleküle sind kristallographisch äquivalent und können über eine C_2 -Achse ineinander abgebildet werden können. Des Weiteren sind die beiden Strukturen Enantiomere voneinander. In der Elementarzelle befinden sich insgesamt vier Komplexmoleküle. Bei beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen treten intramolekulare $\text{Cl} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen auf (vgl. Abbildung B.1 im Anhang). Außerdem können $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen gefunden werden, welche zu einen minimalen $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Abstand von 838 pm führen.

Die Kristallstruktur des Komplexes $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ weist die orthorhombische Raumgruppe $Pbcn$ auf, wobei die asymmetrische Einheit ein halbes Komplexmolekül beinhaltet. Die deprotonierten Ligandmoleküle sind kristallographisch identisch und können durch einen C_2 -Achse, die durch das Cobalt(II)-Ion verläuft, ineinander abgebildet werden. Im Komplex treten intramolekulare $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zwischen jeweils einem Phenylring der beiden Liganden auf (Abbildung 5.7), bei welchem der Zentroid \cdots Zentroid-Abstand 372 pm beträgt. Intermolekulare Wechselwirkungen kön-

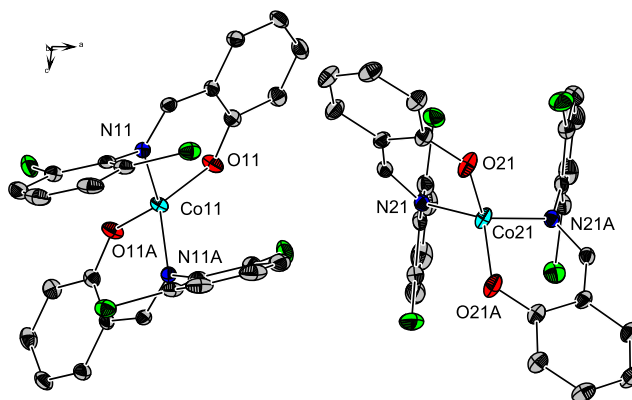


Abbildung 5.6: Darstellung der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$. Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

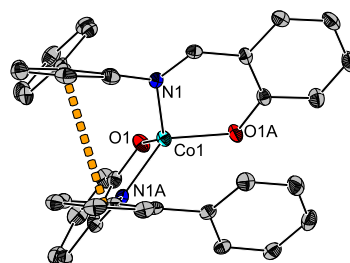


Abbildung 5.7: Darstellung der Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$. Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die orange gestrichelte Linie repräsentiert $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Wasserstoffatome wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet.

nen indes nicht gefunden werden. Der minimale Abstand zweier nicht wechselwirkender Cobalt(II)-Atome beträgt 896 pm.

Der Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Komplexmolekülen in der asymmetrischen Einheit, die sich wie Enantiomere voneinander verhalten (Abbildung 5.8). Die Elementarzelle beinhaltet mit zwei der asymmetrischen Einheiten insgesamt vier Komplexmoleküle. Zwischen den Molekülen treten $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen auf, welche zu einem minimalen Abstand von 903 pm zwischen zwei interagierenden Cobalt(II)-Ionen führen. Die Packung und die Wechselwirkungen sind in Abbildung B.2 im Anhang gezeigt.

Die Komplexe $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$ sowie $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$ sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Abbildung 5.9 zeigt exemplarisch an $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$ die Molekülstruktur. Die koordinierten Liganden sind bei den einzelnen Komplexen kristallographisch äquivalent und können durch eine C_2 -Achse, welche durch das Cobalt(II)-Ion geht, ineinander abgebildet werden. In den asymmetrischen Einheiten der Komplexe befinden sich jeweils ein halbes Komplexmolekül und die Elementarzelle beinhaltet vier Komplexmoleküle. Alle Komplexe dieser Gruppe weisen $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen benachbar-

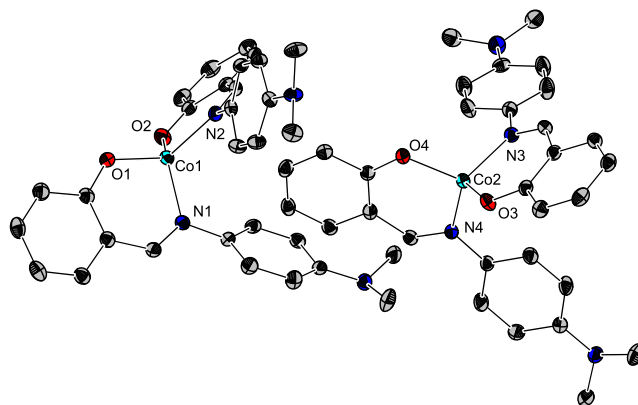


Abbildung 5.8: Darstellung der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$. Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

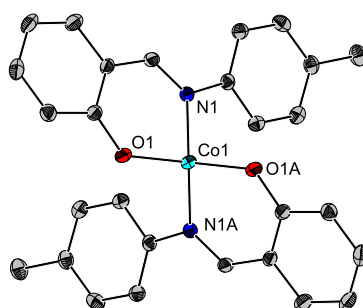


Abbildung 5.9: Exemplarische Darstellung der Molekülstrukturen der isostrukturellen Verbindungen am Beispiel von Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$. Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Wasserstoffatome wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet.

ter Moleküle auf, wodurch ein Molekül zunächst mit zwei benachbarten Molekülen wechselwirkt. Dies führt zur Ausbildung von Ketten entlang der kristallographischen c -Achse mit einem minimalen $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Abstand von 594 bis 604 pm (siehe auch Tabelle 5.9). Abbildung 5.10 zeigt exemplarisch an $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$ die intermolekularen Wechselwirkungen entlang der kristallographischen c -Achse. Zudem interagiert ein Molekül noch mit drei weiteren Molekülen, was zur Ausbildung der im Anhang in Abbildung B.3 gezeigten Ebene entlang der kristallographischen b und c -Achse führt. Diese Ebenen sind über $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen miteinander verbunden (Abbildung B.4 im Anhang).

Bei den Komplexen mit salicylidenbasierenden Liganden sind die Cobalt-Donor-Abstände sehr ähnlich. Sowohl die Bindungslängen zwischen den Sauerstoffatomen und dem Cobalt(II)-Ion (189 bis 191 pm) als auch zwischen den Stickstoffatomen und dem Cobalt(II)-Ion (200 bis 201 pm) variieren mit maximal 2 pm nur gering (siehe auch Tabelle 5.9). Die Winkel zwischen den einzelnen Donoratomen weisen jedoch eine größere Variation auf. Die Größe der Bisswinkel variiert beispielsweise zwischen 94° und 98° (vgl. Tabelle B.6 im Anhang). Des Weiteren zeigt der Vergleich der Bindungslängen und -winkel, dass die Komplexe, die an Position R^1 substituiert sind, sich untereinander sehr ähneln. Sowohl die Bindungslängen zwischen Donoratom und Cobalt(II)-Ion als auch die

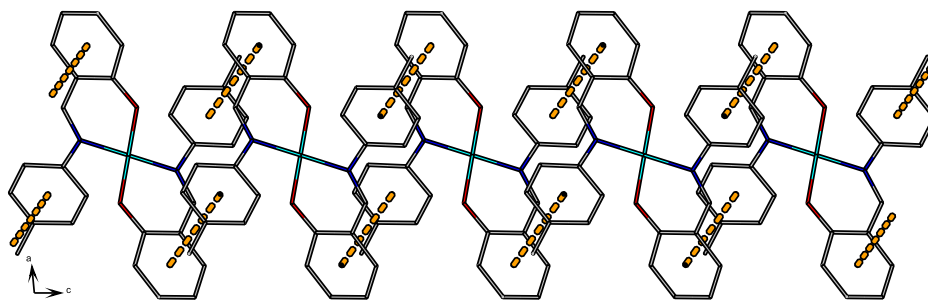


Abbildung 5.10: Darstellung der $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (dicke gestrichelte orange Linien) im Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$, die zur Ausbildung der Kette entlang der kristallographischen c -Achse führen.

Tabelle 5.9: Ausgewählte Bindungslängen und kleinster intermolekularer Abstand zweier Cobalt(II)-Atome der Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden, welche über intermolekulare Wechselwirkungen verbunden sind, in pm. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Im gegebenen Fall unterscheidet n zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

	Co–N1	Co–N2 Co–N1A	Co–O1	Co–O2 Co–O1A	Co \cdots Co
$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	199,61(17)	199,28(18)	190,03(16)	190,45(16)	836,9 ^a
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$		201,0(2)		189,51(19)	895,9 ^a
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$ $n = 1$		200,55(13)		191,07(12)	838,1
$n = 2$		199,49(14)		190,69(13)	
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ $n = 1$	199,3(2)	200,1(2)	190,8(2)	190,6(2)	902,9
$n = 2$	199,9(2)	200,4(2)	189,9(2)	191,1(2)	
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$		199,85(14)		190,73(12)	594,1
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$ ^[110]		200,6(4)		189,1(3)	597,8
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$		199,78(11)		190,75(10)	582,1
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$		200,35(19)		190,49(17)	604,2

^aDa keine intermolekularen Wechselwirkungen vorhanden sind, repräsentiert der Wert den kleinsten intermolekularen Abstand zweier nicht wechselwirkenden Cobalt(II)-Atome.

Bindungswinkel variieren nur wenig. Die einzige Ausnahme bildet hier $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$. Ursache ist dabei vor allem, dass dieser nicht isostrukturell mit den anderen Komplexen mit Substituenten an Position R¹ ist.

Um eine genauere Beschreibung der Koordinationsumgebung zu erhalten, wurden die in Abschnitt 4.1 vorgestellten Strukturparameter berechnet (Tabelle 5.10). Die dabei erhaltenen Werte für $S(T_d)$ liegen zwischen 1,28 und 1,85. Lediglich eine Variante des Komplexes $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$ und der Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ weisen mit 2,67 bzw. 3,11 größere Verzerrungen auf. Die Verzerrung erfolgt bei diesen Komplexen hin zu einer quadratisch-planaren Koordination und ist mit Werten von 27 und 29 % schon recht weit fortgeschritten. Darüber hinaus ist die Abweichung dieser Verzerrung vom idealen Übergangspfad nur gering ($\Delta = 1,9$ bzw. 2,8). Im Vergleich dazu sind die anderen Komplexe mit Werten zwischen 17 und 22 % nicht ganz so stark zu einer quadratisch-planaren Koordination hin verzerrt. Auch diese Werte liegen mit Abweichungen zwischen 2,9 bis 7,5 auf dem idealen Über-

Tabelle 5.10: Berechnete Werte zur Analyse der Verzerrung der Koordinationsumgebung für die Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden. Im gegebenen Fall unterscheidet n zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

	$S(T_d)$	$S(D_{4h})$	$\varphi(T_d \rightarrow D_{4h}) / \%$	Δ	$\zeta / ^\circ$	ϵ_T
$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	1,55	26,15	20,3	7,5	85,5	1,22
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$	3,11	19,36	28,8	2,8	72,5	1,24
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$ $n = 1$	2,67	19,96	26,7	1,9	73,1	1,21
$n = 2$	1,69	23,73	21,2	3,9	80,4	1,20
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ $n = 1$	1,85	24,07	22,2	5,5	81,5	1,22
$n = 2$	1,28	26,60	18,4	6,5	85,5	1,19
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	1,67	23,32	21,0	2,9	79,2	1,19
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$	1,55	24,85	20,3	5,1	82,5	1,20
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$	1,42	24,82	19,4	4,2	82,1	1,19
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	1,83	23,18	22,0	3,6	79,4	1,21

gangspfad. Die Verzerrungen werden zusätzlich durch den Schnittwinkel der Ligandenebenen bestätigt, welcher bei der einen Variante des Komplexes $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$ und dem Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ (je 73°) weitaus kleiner ist als bei den anderen Komplexen (79 bis 86°). Die Elongation der Komplexe liegt bei Werten zwischen $1,19$ und $1,22$. Lediglich $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ weicht leicht von den anderen Verbindungen ab ($1,24$).

5.2.4 Magnetische Eigenschaften

Die Messungen der Suszeptibilität zeigen für die in diesem Abschnitt vorgestellten Komplexe *spin-only* Werte (Raumtemperaturwerte für $\chi_M T$) zwischen $2,21$ und $2,49 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (siehe auch Abbildung 5.11). Damit liegen diese Werte, wie für tetraedrische Cobalt(II)-Komplexe üblich, höher als der für Systeme mit $S = 3/2$ theoretische Wert von $1,875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.^[104–107] Des Weiteren zeigt die Auftragung von $\chi_M T$ gegen die Temperatur für alle Komplexe den gleichen Verlauf. Im Bereich zwischen 300 und 50 K sind die Werte nahezu konstant, jedoch nehmen sie unterhalb von 50 K stark ab. Dabei ist bei den isostrukturellen Komplexen ($[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$) eine größere Abnahme der $\chi_M T$ -Werte im Vergleich zu den anderen Komplexen zu beobachten. Erstere erreichen bei 2 K Werte zwischen $0,49$ und $0,80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Abbildung 5.11a), letztere zwischen $1,59$ und $1,78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Abbildung 5.11b). Dies kann zum einen durch eine hohe Anisotropie und zum anderen durch das Vorhandensein von antiferromagnetischen intermolekularen Wechselwirkungen verursacht werden. Da die Gruppe der isostrukturellen Komplexe niedrigere Werte bei 2 K aufweisen als die anderen Verbindungen, liegt die Vermutung nahe, dass diese entweder eine besonders hohe Anisotropie oder zusätzlich noch antiferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen, die bei den anderen Verbindungen nicht auftreten. Allerdings würde sich bei Komplexen mit einer größeren Anisotropie $\chi_M T$ bereits bei höheren Temperaturen als 50 K eine Abnahme zeigen, wodurch im vorliegenden Fall eher von antiferromagnetischen Wechselwirkungen ausgegangen wird.

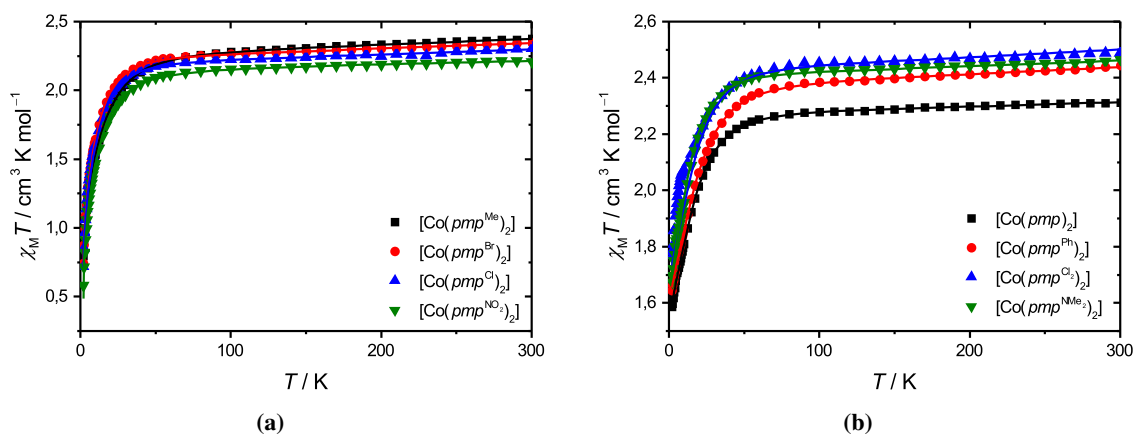


Abbildung 5.11: Darstellung von $\chi_M T$ gegen T für die Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden. Punkte repräsentieren die Messwerte, Linien den besten erhaltenen Fit (siehe auch Tabelle 5.11 und 5.12).

Tabelle 5.11: Parameter erhalten durch Fit der DC-Messungen mit dem Programm PHI. Der kombinierte Fit der Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen war nur möglich, sofern keine intermolekularen Wechselwirkungen vorhanden waren. Wenn diese vorhanden waren, wurde lediglich die Suszeptibilität gefittet.

	g_{\perp}	g_{\parallel}	D/cm^{-1}	$\chi_{\text{TIP}}/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	zJ/cm^{-1}
$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	2,10	2,35	−22,8	$2,0 \cdot 10^{-4}$	n. a.
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$	2,15	2,40	−25,1	$2,9 \cdot 10^{-4}$	n. a.
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$	2,15	2,45	−23,9	$3,3 \cdot 10^{-4}$	n. a.
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$	2,17	2,41	−18,1	$2,4 \cdot 10^{-4}$	n. a.
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	2,06	2,46	23,8	$3,5 \cdot 10^{-4}$	−0,346
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$	1,75	2,70	27,5	$7,2 \cdot 10^{-4}$	−0,410
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$	1,72	2,69	29,0	$7,3 \cdot 10^{-4}$	−0,427
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	1,69	2,67	30,7	$6,0 \cdot 10^{-4}$	−0,557

Neben den Suszeptibilitätsmessungen wurden auch feld- und temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen zwischen 2 und 5 K bis zu einem Feld von 5 T durchgeführt (Abbildung B.5 im Anhang). Bei keinem der Komplexe kann bis zu einer Feldstärke von 5 T eine Sättigung beobachtet werden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine hohe Anisotropie. Die erhaltenen Datensätze wurden nach den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methoden mittels der beiden Programme PHI und DAVE analysiert. Die daraus resultierenden Parametersätze sind in den Tabellen 5.11 und 5.12 aufgeführt.

Der Fit der Komplexe mittels PHI zeigt, dass bei den isostrukturellen Komplexen zusätzlich intermolekulare Wechselwirkungen betrachtet werden müssen. Die resultierenden Parameter für zJ liegen zwischen $-0,346$ und $-0,557 \text{ cm}^{-1}$. Wie bereits vermutet zeigen diese Komplexe schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen. Dies stimmt auch mit der bereits anhand des Kurvenverlaufs und der Werte $\chi_M T$ -Werte bei 2 K aufgestellten Vermutung überein. Des Weiteren weisen alle Komplexe einen anisotropen g -Wert auf, wobei g_{\perp} für die nicht isostrukturellen Komplexe im Bereich von 2,13 bis 2,17 und g_{\parallel} zwischen 2,34 und 2,45 liegt. Drei der isostrukturellen Komplexe zeigen sehr niedri-

Tabelle 5.12: Erhaltene Parameter aus den Fits der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen mit dem Programm DAVE.

	Fit von $\chi_M T$					Fit von M_{mag}	
	g_{\perp}	g_{\parallel}	$ D $ /cm ⁻¹	χ_{TIP} /cm ³ mol ⁻¹	zJ /cm ⁻¹	D /cm ⁻¹	zJ /cm ⁻¹
[Co(<i>pm</i> p) ₂]	2,10	2,35	22,7	$2,0 \cdot 10^{-4}$	n. a.	-20,5	n. a.
[Co(<i>pm</i> p ^{Ph}) ₂]	2,14	2,40	25,5	$2,9 \cdot 10^{-4}$	n. a.	-18,4	n. a.
[Co(<i>pm</i> p ^{Cl₂}) ₂]	2,06	2,53	23,6	$4,9 \cdot 10^{-4}$	n. a.	-22,4	n. a.
[Co(<i>pm</i> p ^{NMe₂}) ₂]	2,17	2,42	19,5	$2,0 \cdot 10^{-4}$	n. a.	-14,0	n. a.
[Co(<i>pm</i> p ^{Me}) ₂]	2,09	2,36	24,0	$4,3 \cdot 10^{-4}$	-0,303	-26,2	-0,908
[Co(<i>pm</i> p ^{Br}) ₂]	2,06	2,38	16,4	$3,9 \cdot 10^{-4}$	-0,312	-13,1	-0,897
[Co(<i>pm</i> p ^{Cl}) ₂]	2,05	2,35	16,7	$3,6 \cdot 10^{-4}$	-0,316	-15,3	-0,953
[Co(<i>pm</i> p ^{NO₂}) ₂]	2,10	2,23	16,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-0,403	-14,7	-1,191

ge Werte für g_{\perp} (1,69 bis 1,75). Die Werte, welche für g_{\parallel} erhalten wurden, sind im Gegensatz dazu relativ hoch (2,67 bis 2,70). Da die erhaltenen Werte sehr von den g -Werten der anderen Verbindungen abweichen, ist die Anpassung zu hinterfragen. Die D -Werte liegen für die nicht isostrukturellen Verbindungen zwischen -18,1 und -25,1 cm⁻¹ und für die isostrukturellen Komplexe zwischen 23,8 und 30,7 cm⁻¹. Da für die isostrukturellen Komplexe lediglich die Suszeptibilitätsmessungen ausgewertet werden konnten, ist eine Bestimmung des Vorzeichens der axialen Nullfeldaufspaltung nicht möglich. Allerdings ist der Betrag der Werte tendenziell höher als für die nicht isostrukturellen Komplexe. Die Verbindung [Co(*pm*p^{Me})₂] bildet hier eine Ausnahme.

Die mittels des Programmes DAVE erhaltenen Werte für g_{\perp} liegen im Bereich von 2,05 bis 2,17, die Werte für g_{\parallel} zwischen 2,23 und 2,53. Dabei ist auffällig, dass für die isostrukturellen Komplexe ähnliche g -Werte wie bei den anderen Verbindungen erhalten werden können. Erneut war bei diesen Komplexen, wie auch beim Fit mit dem Programm PHI, die Betrachtung der magnetischen intermolekularen Wechselwirkungen notwendig. Die aus der Suszeptibilitätsmessung erhaltenen Werte (-0,303 bis -0,403 cm⁻¹) weisen zum einen ebenfalls auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hin und unterscheiden sich zum anderen kaum von den Werten, die mittels PHI erhalten wurden. Die Werte für D (16,1 bis 24,0 cm⁻¹) hingegen weisen eine Abweichung von teilweise über 10 cm⁻¹ auf. Bei den anderen Komplexen ist eine derartig große Diskrepanz jedoch nicht zu beobachten. Sowohl die erhaltenen g -Werte (g_{\perp} : 2,05 bis 2,17; g_{\parallel} : 2,35 bis 2,53), als auch die D -Werte (16,5 bis 25,5 cm⁻¹) sind den mit PHI erhaltenen Werten sehr ähnlich. Letztere wurden auch durch den Fit der Magnetisierungsmessungen bestätigt (-14,0 bis -22,4 cm⁻¹), wobei im Schnitt geringere Werte erhalten wurden. Des Weiteren sind die für zJ erhaltenen Werte (-0,897 bis -1,191 cm⁻¹) größer als die aus den Suszeptibilitätsmessungen erhaltenen Werte. Da jedoch magnetische intermolekulare Wechselwirkungen vor allem bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden können und bei den Magnetisierungsmessungen mehr Messpunkte in diesem Temperaturbereich vorhanden sind, ist den aus den Magnetisierungsmessungen erhaltenen Werten eher zu vertrauen. Insgesamt ist festzustellen, dass für die nicht isostrukturellen Komplexe die Werte, welche mit dem Programm PHI erhalten

Tabelle 5.13: Parameter für die Nullfeldaufspaltung und Bestandteile der g -Tensoren für die zwei tiefstliegenden Kramerdoublets einiger Komplexe mit dem salicylidenbasierenden Liganden berechnet mittels *ab initio* (CASSCF/CASPT2/RASSI-SO, $S_{\text{eff}} = 3/2$). Im gegebenen Fall unterscheidet n zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

	g_x	g_y	g_z	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}	E/D
$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	2,14	2,17	2,54	−30,8	−1,1	0,03
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$	2,10	2,233	2,61	−35,8	−4,2	0,12
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ $n = 1$	2,13	2,19	2,54	−29,4	−1,7	0,06
$n = 2$	2,15	2,17	2,17	−26,1	−0,4	0,02
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	2,13	2,19	2,50	−27,3	−1,2	0,04
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	2,13	2,18	2,52	−29,5	−1,2	0,04

wurden, den günstigeren Parametersatz darstellen, wohingegen für die isostrukturellen Komplexe die Werte mit dem Programm DAVE die sinnvolleren Parameter sind. Die Ergebnisse der beiden Programme werden ausführlich in Kapitel 6 verglichen und diskutiert.

Zusätzlich zu den experimentellen Messungen wurde ein Teil der Komplexe von BÖHME nach den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Methoden berechnet. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst. Der Vergleich mit den aus den magnetischen Messungen erhaltenen Parametern zeigt im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung in der Hinsicht, dass eine *easy-axis*-Anisotropie beobachtet wird. Allerdings sind für alle Komplexe Abweichungen in der axialen Nullfeldaufspaltung zu erkennen, die bei $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$ mit 13 cm^{-1} am größten sind. Insgesamt wurden durch die Rechnungen größere Werte für D erhalten. Des Weiteren zeigt die Verbindung $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ eine relativ große Rhombizität (0,12). Bei den anderen Komplexen bewegt sich diese im Bereich von 0,03 bis 0,06.

Zur Analyse des dynamischen Verhaltens wurden Wechselfeldmessungen der Suszeptibilität mit einem oszillierenden magnetischen Feld von 1 Oe bei Frequenzen zwischen 10 und 1448 Hz durchgeführt. Die Messung der *in-phase* und *out-of-phase* Suszeptibilität erfolgte dabei in einem Temperaturbereich von 2 bis 6 K. In den Abbildungen B.6 bis B.13 im Anhang sind die jeweiligen *out-of-phase* Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen zu sehen. Bei einem externen Feld von 400 bzw. 1000 Oe ist bei allen Komplexen ein Maximum in der *out-of-phase* Suszeptibilität zu erkennen, welches mit größeren Frequenzen zu höheren Temperaturen wandert, was auf einen thermischen Relaxationsprozess hinweist. Beim Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$ tritt dieses Maximum sogar ohne externes Magnetfeld auf (siehe Abbildung B.13 im Anhang). Des Weiteren ist bei den Komplexen mit salicylidenbasierenden Liganden der Temperaturbereich, in welchem das Maximum auftritt, unterschiedlich. Für die meisten Verbindungen tritt das Maximum bis zu einer Temperatur zwischen 4,0 und 4,5 K auf. Lediglich für $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ können mit 4,9 bzw. 5,3 K höhere Temperaturen beobachtet werden.

Die erhaltenen Messdaten wurden wie in Abschnitt 4.2 beschrieben analysiert. Die daraus resultierenden Fits sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Die jeweiligen COLE-COLE-Plots sind im Anhang in den Abbildungen B.6 bis B.13 zu finden.

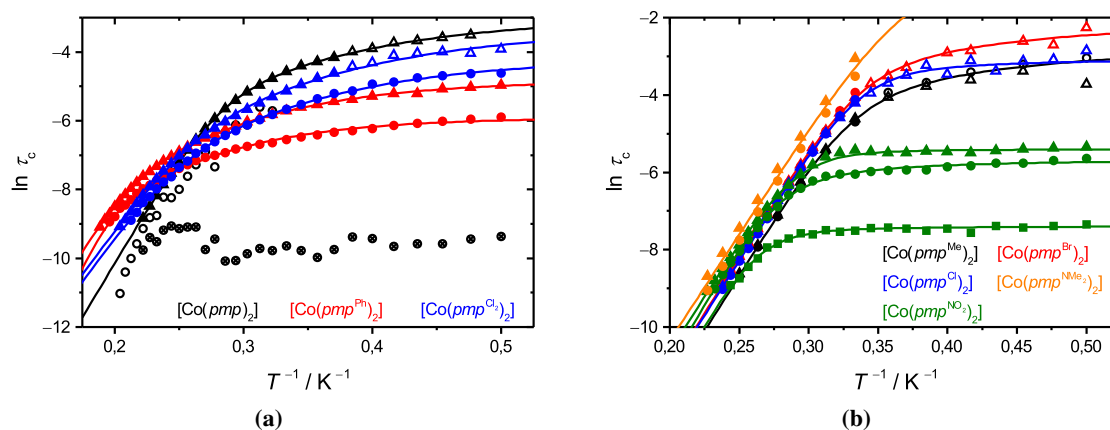


Abbildung 5.12: Arrheniusplots der Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden. Daten mit Quadraten als Symbol repräsentieren Messungen bei 0 Oe, Kreise bei 400 Oe und Dreiecke bei 1000 Oe. Nicht gefüllte Symbole kennzeichnen Daten, bei denen kein Maximum in der Repräsentation von χ'' vs. ω zu finden ist, die aber in den Fit mit einbezogen wurden (vgl. Abschnitt 4.2, Ausnahme: 400 Oe-Messung von $[\text{Co}(\text{pmp})_2]$). Mit x gekennzeichnete Symbole zeigen einen zweiten Tieftemperaturprozess bei $[\text{Co}(\text{pmp})_2]$. Linien repräsentieren die beste erhaltene Anpassung an Gleichung 4.15 (Tabelle 5.16).

Zur Analyse der Relaxationsprozesse wurde der natürliche Logarithmus der Relaxationszeit gegen die inverse Temperatur aufgetragen (Abbildung 5.12). Dabei können die Komplexe in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe (Abbildung 5.12a) besteht aus Verbindungen, bei denen die Relaxationszeiten selbst bei hohen Temperaturen eine Feldabhängigkeit zeigen und zudem in diesem Bereich kein linearer Prozess erkennbar ist. Des Weiteren ist ein sehr weicher Übergang in den temperaturunabhängigen Bereich bei tiefen Temperaturen zu erkennen, was ein Zeichen für einen relativ großen Anteil an Ramanprozessen sein kann. Außerdem können bei der Messung mit einem externen Feld von 400 Oe von $[\text{Co}(\text{pmp})_2]$ zwei verschiedene Relaxationsprozesse beobachtet werden (mit x gekennzeichnete Symbole in Abbildung 5.12a). Die Verbindungen der zweiten Gruppe (Abbildung 5.12b) zeigen bei hohen Temperaturen keine Feldabhängigkeit und weisen in diesem Bereich einen linearen Verlauf auf, der durch einen relativ scharfen Knick in einen temperaturunabhängigen Bereich übergeht. Letzteres könnte ein Zeichen für eine geringe Beteiligung von Ramanprozessen an der Relaxation sein. Der temperaturunabhängige Bereich weist auf Quantentunnelprozesse hin, welche bei den Komplexen durch größere angelegte Felder unterdrückt werden können. Als einzige Ausnahme bei der letzteren Gruppe kann $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$ gesehen werden, da bei dieser Verbindung der Übergang zum temperaturunabhängigen Prozess bei unterschiedlichen Temperaturen auftritt. Zudem sind die Relaxationszeiten bei der Messung ohne angelegtes Magnetfeld auch nicht bei hohen Temperaturen identisch mit denen aus den Messungen mit externen Feldern von 400 bzw. 1000 Oe. Bei der Verbindung $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ ist zudem kein temperaturunabhängiger Prozess bei tiefen Temperaturen zu sehen. Dies geht einher mit der Beobachtung, dass in dessen *out-of-phase* Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen kein erneuter Anstieg der Werte beobachtet werden kann. Interessanterweise enthält die zweite Gruppe alle untersuchten Komplexe,

Tabelle 5.14: Parameter erhalten durch Anpassen der Arrheniusgleichungen der Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden unter ausschließlicher Berücksichtigung des Orbachprozesses.

	H_{DC} / Oe	$U_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	τ_0 / s
$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	1000	38,6(8)	$7(2) \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$	400	22(1)	$2,4(9) \cdot 10^{-7}$
	1000	29,0(7)	$5(2) \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$	400	28(1)	$3(2) \cdot 10^{-8}$
	1000	31,5(8)	$1,2(3) \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$	400; 1000	38(2)	$6(4) \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	400; 1000	35,2(8)	$6(2) \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$	400; 1000	36,6(3)	$5,2(5) \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$	400; 1000	36,7(3)	$4,7(6) \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	0	26,0(1)	$1,5(6) \cdot 10^{-8}$
	400; 1000	34(1)	$1,5(8) \cdot 10^{-9}$

bei denen die Position R^1 substituiert ist. Bei den isostrukturellen Verbindungen ist zwar ein ähnliches magnetisches Verhalten zu erwarten, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ zeigt jedoch dieselben Eigenschaften, ohne die gleiche Struktur aufzuweisen. Aus diesem Grund kann auch ausgeschlossen werden, dass das Verhalten durch die intermolekularen antiferromagnetischen Wechselwirkungen ausgelöst wird.

Die erhaltenen Arrheniusplots wurden gemäß den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methoden angepasst. Für den Komplex $[\text{Co}(\text{pmp})_2]$ konnte dabei lediglich für die Messung mit einem externen Feld von 1000 Oe ein Fit erhalten werden. Bei der Messung mit einem externen Feld von 400 Oe treten zum einem zwei getrennte Relaxationsprozesse auf, welche durch zwei verschiedene Halbkreise in den COLE-COLE-Plots (Abbildung B.6 im Anhang) zu erkennen sind, und zum anderen war bei keiner der Temperaturen ein Maximum in der Auftragung von χ'' gegen die Temperatur erkennbar. Der Fit der erhaltenen Daten erfolgte zunächst unter ausschließlicher Betrachtung des Orbachprozesses, bei welchem für nahezu alle Komplexe die Messungen bei verschiedenen externen Feldern gemeinsam gefittet werden konnten (Tabelle 5.14). Hierfür wurde bei dem Fit lediglich die temperaturspezifischen Relaxationszeiten τ_c bei hohen Temperaturen einbezogen, die einen linearen Verlauf im Arrheniusplot aufweisen. Die einzige Ausnahme bildet hier $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$, bei welchem die Nullfeldmessung ($H_{DC} = 0$ Oe) nicht gemeinsam mit den Messungen bei 400 und 1000 Oe gefittet werden konnte. Die erhaltenen Anisotropiebarrieren U_{eff} betragen zwischen 22 und 39 cm^{-1} und liegen somit etwas unter den theoretischen Werten (vgl. Tabelle 5.15). Allerdings unterscheiden sich die erhaltenen Relaxationszeiten τ_0 um bis zu drei Größenordnungen. Dies deutet darauf hin, dass selbst bei hohen Temperaturen noch andere Relaxationsprozesse eine Rolle spielen.

Um weitere Relaxationsprozesse zu berücksichtigen, wurde der Fit erneut unter zusätzlicher Betrachtung des Ramanprozesses und des Quantentunnelns der Magnetisierung durchgeführt. Die dabei erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.16 aufgeführt. Der Vergleich der erhaltenen Anisotropiebarrieren (37 bis 48 cm^{-1}) mit denen, die aus dem Fit unter ausschließlicher Betrachtung des Orbachprozesses erhalten wurden (22 bis 39 cm^{-1}), zeigt durchweg höhere Anisotropiebarrieren. Weiterhin

Tabelle 5.15: Theoretische Werte für U_{eff} berechnet aus der axialen Nullfeldaufspaltung der magnetischen Messungen. Sofern der Fit mit DAVE durchgeführt wurde, erfolgt eine Unterscheidung der Werte aus den Suszeptibilitäts- (D_{sus}) und Magnetisierungsmessungen (D_{mag}).

	$2 D /\text{cm}^{-1}$		$2 D_{\text{sus}} /\text{cm}^{-1}$	$2 D_{\text{mag}} /\text{cm}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	45,6	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	48,0	52,4
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$	50,2	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$	32,8	26,2
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$	47,8	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$	33,4	30,6
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$	36,2	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	32,2	29,4

liegen jetzt auch die Größenordnungen der Relaxationszeiten τ_0 näher beieinander. Der einzige größere Ausreißer ist dabei die 400 Oe Messung von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ ($U_{\text{eff}} = 63 \text{ cm}^{-1}$), welche allerdings auch einen sehr großen Fehler aufweist und demzufolge etwas differenzierter betrachtet werden sollte.

Bei der Betrachtung des Parameters A für den Ramanprozess kann erneut eine Unterteilung in die beiden bereits erwähnten Gruppen erfolgen. Die erste Gruppe ($[\text{Co}(\text{pmp})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$) weist jeweils einen relativ großen Wert für diesen Parameter auf (0,3 bis $1,24 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-5}$), wohingegen die zweite Gruppe einen kleineren Wert zeigt (0,01 bis $0,18 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-5}$). Eine Ausnahme stellt hier wieder die Verbindung $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$ dar, bei welcher die Messungen mit einem externen Feld von 0 bzw. 400 Oe einen größeren Wert zeigen ($0,5$ und $0,4 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-5}$). Im Allgemeinen ist der Ramanprozess jedoch nicht feldabhängig,^[82] weswegen die gefundene Feldabhängigkeit eher auf andere Relaxationswege, die in den Fit nicht einbezogen wurden, zurückgeführt werden sollte. Weiterhin ist bei diesem Komplex die höchste Frequenz für das Quantentunneln ν_{QTM} der Magnetisierung zu beobachten. Die hier gefundenen Werte liegen im Bereich von 221 bis 1633 Hz und zeigen eine große Abhängigkeit vom externen Magnetfeld. Da diese Verbindung die einzige in dieser Reihe von Komplexen ist, die SIM-Verhalten auch ohne externes Magnetfeld zeigt, ist die hohe Tunnelfrequenz scheinbar widersprüchlich dazu. Allerdings ist derzeit auch noch unklar, welche Relaxationsprozesse bei 2 K bei verschiedenen Feldern wirklich eine Rolle spielen, weswegen nicht direkt davon ausgegangen werden kann, dass eine hohe Tunnelfrequenz ein Ausschlusskriterium für SIM-Verhalten ohne externes Magnetfeld ist. Der einzige Komplex, der eine ähnlich große Tunnelfrequenz aufweist, ist $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$, bei welchem auch eine starke Feldabhängigkeit beobachtet werden kann (360 bzw. 122 Hz bei 400 bzw. 1000 Oe). Letztere Verbindung zeigt auch den höchsten Parameter A für den Ramanprozess ($1,24 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-5}$). Dies kann auf die hohe Rhombizität zurückgeführt werden, die der Komplex aufweist. Dadurch werden zusätzliche Relaxationsprozesse wie QTM und Ramanprozesse begünstigt.^[111]

Insgesamt konnten mit diesem Ligandsystem acht neue Cobalt(II)-Komplexe mit SIM-Eigenschaften synthetisiert werden, wovon einer sogar ohne externes Feld ein langsames Relaxieren seiner Magnetisierung zeigt. Die für diese Verbindungen erhaltenen Anisotropiebarrieren liegen alle in einem engen Bereich. Dies lässt darauf schließen, dass die Substituenten keinen bzw. nur einen sehr geringen Einfluss auf die Größe von U_{eff} hat. Allerdings ist zu erkennen, dass bei den Komple-

Tabelle 5.16: Parameter erhalten durch Anpassen der Arrheniusgleichungen der Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden unter Berücksichtigung aller Relaxationsprozesse.

	H_{DC} / Oe	$U_{\text{eff}} / \text{cm}^{-1}$	τ_0 / s	$A / \text{s}^{-1} \text{K}^{-5}$	$\nu_{\text{QTM}} / \text{Hz}$
$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	1000	44,3(5)	$1,2(2) \cdot 10^{-10}$	0,300(6)	19,9(6)
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$	400	63(10)	$5(15) \cdot 10^{-12}$	1,24(3)	360(7)
	1000	47,6(8)	$5(1) \cdot 10^{-10}$	0,7601(6)	122(1)
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$	400	38(1)	$1,8(8) \cdot 10^{-9}$	0,88(3)	64(3)
	1000	37(1)	$3(1) \cdot 10^{-9}$	0,53(3)	28(2)
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$	400; 1000	37(1)	$1,0(4) \cdot 10^{-9}$	0,010(3)	n. a.
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	400; 1000	40,7(7)	$8(2) \cdot 10^{-11}$	0,18(2)	17(2)
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$	400; 1000	40,3(6)	$1,4(3) \cdot 10^{-10}$	0,09(1)	8,7(8)
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$	400; 1000	39,6(5)	$1,7(3) \cdot 10^{-10}$	0,05(3)	22(4)
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	0	46(5)	$2(3) \cdot 10^{-11}$	0,5(2)	1633(40)
	400	44(2)	$5(3) \cdot 10^{-11}$	0,40(6)	298(8)
	1000	40(1)	$2,4(7) \cdot 10^{-10}$	0,07(5)	221(5)

xen ohne *para*-Substituenten an dem ehemaligen Anilinderivat Ramanprozesse bei der Relaxation eine größere Rolle spielen. Bei den Verbindungen $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$ kann dies auf die Verzerrung hin zu einer quadratisch planaren Umgebung zurückgeführt werden, die in diesen Verbindungen größer ist als bei den anderen.

Vier der vorgestellten Komplexe sind zudem isostrukturell, was die Untersuchung von Substituenteneinflüssen ermöglicht, da diese als einziger Parameter an dem Komplex geändert werden konnte. Diese scheinen jedoch keinen Einfluss auf das langsame Relaxieren der Magnetisierung zu haben, da zumindest $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ sehr ähnliche Eigenschaften wie die isostrukturellen Komplexe zeigt. Allerdings führte die Wahl einer Nitrogruppe als Substituent zu einem Komplex, der auch ohne externes Magnetfeld SIM-Eigenschaften zeigt.

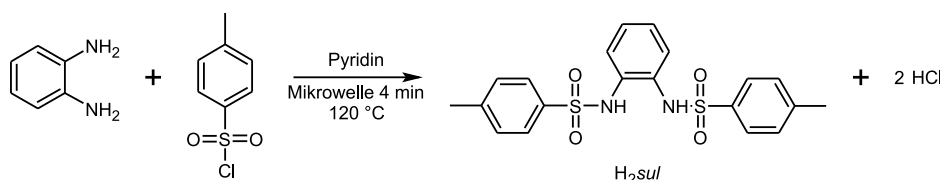
5.3 Komplexe mit Bis(sulfonamid)-liganden

5.3.1 Ligandsystem

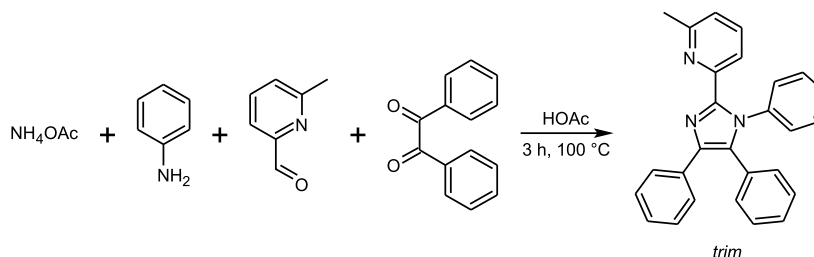
Im Jahr 2016 wurde von der Arbeitsgruppe um VAN SLAGEREN die ausführliche magnetische Charakterisierung eines tetraedrischen Cobalt(II)-Komplexes mit Bis(sulfonamid)-liganden vorgestellt, welcher mit einer axialen Nullfeldaufspaltung von -115 cm^{-1} , Hystereseverhalten und SIM-Eigenschaften bis ca. 21 K außergewöhnliche magnetische Eigenschaften zeigt.^[16] Ausgehend von dieser Arbeit hat ESEOLA mit *N,N'*-(1,2-Phenylen)bis(4-methylbenzensulfonamid) (H_2sul) einen Liganden synthetisiert, bei welchem die Methylgruppe an dem Sulfonamid durch einen aromatischen Rest substituiert wurde. Dieser Ligand konnte anschließend mit Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat und variierenden Coliganden zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt werden. Der Ligand H_2sul ist zweifach deprotonierbar, was bei der Koordination von zwei Liganden an ein Cobalt(II)-Ion zu zweifach negativ geladenen Komplexen führt. Außerdem können durch eine geschickte Wahl des Coliganden zum einen Neutralkomplexe erhalten und zum anderen verschiedene elektronische und vor allem sterische Einflüsse untersucht werden.

Die Synthese des Liganden erfolgte durch eine Kondensationsreaktion von *para*-Toluolsulfonsäurechlorid mit *ortho*-Phenylendiamin in Pyridin (siehe Schema 5.6). Als Coliganden kamen sowohl Pyridin als auch der imidazolbasierte Ligand 1,4,5-Triphenyl-2-pyridyl-1*H*-imidazol (*trim*) zum Einsatz, welcher durch die in Schema 5.7 gezeigte RADZISZEWSKI-Reaktion erhalten wurde.^[112,113]

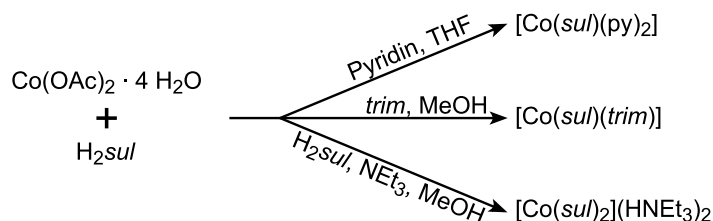
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die von ESEOLA erhaltenen Komplexe auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften sowie deren Korrelation untersucht.



Schema 5.6: Synthese von H_2sul durch eine Kondensationsreaktion.



Schema 5.7: Synthese des Liganden *trim* durch eine RADZISZEWSKI-Reaktion.



Schema 5.8: Syntheserouten für die Komplexe mit H_2sul .

5.3.2 Synthese und allgemeine Informationen zu den Cobalt(II)-Komplexen

Die erhaltenen Cobalt(II)-Komplexe wurden nach den in Schema 5.8 dargestellten Syntheserouten erhalten. Als Cobalt(II)-Salz kam dabei bei allen Ansätzen Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat zum Einsatz. Durch die geschickte Wahl der Coliganden war es möglich neben dem doppelt deprotonierten Liganden H_2sul entweder zwei Pyridinmoleküle oder ein *trim*-Molekül zu koordinieren. Dies führt zur Ausbildung der entsprechenden Neutralkomplexe. Wurde statt eines Coliganden eine starke Base wie Triethylamin hinzugegeben, konnte der zweifach negativ geladene Komplex $[\text{Co(sul)}_2]^{2-}$ erhalten werden. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels resultierte bei allen Komplexansätzen in der Bildung von Einkristallen, welche zur Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie genutzt werden konnten. Weiterhin wurden die erhaltenen Komplexe mittels Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Thermogravimetrie analysiert, welche sowohl das Vorliegen der entsprechenden Verbindung als auch deren Reinheit bestätigen. Die durch die Elementaranalyse erhaltenen Werte weichen um maximal 0,2 % von den theoretisch berechneten ab und bestätigen somit die Reinheit der Komplexe. Des Weiteren konnte für $[\text{Co(sul)(trim)}]$ und $[\text{Co(sul)}_2]^{2-}$ mittels Massenspektroskopie der Molpeak nachgewiesen werden. Bei $[\text{Co(sul)}_2]^{2-}$ entspricht der Basispeak dem Komplex ohne Gegenionen. Außerdem war es bei dem Spektrum dieses Komplexes möglich, ein Signal dem einem Triethylammoniumaddukt-Ion zuzuordnen. Für $[\text{Co(sul)(py)}_2]$ sind jedoch nur die Peaks für das Natriumaddukt des Liganden sowie für Pyridin in den Massenspektren zu finden. Der Komplex ist demzufolge nicht stabil genug, um mittels Massenspektrometrie untersucht zu werden.

5.3.3 Molekülstruktur

Der Komplex $[\text{Co(sul)(py)}_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die pseudotetraedrische $[\text{N}_4]$ -Koordinationsumgebung wird durch die zwei deprotonierten Stickstoffatome der Sulfonamidgruppe und die Stickstoffatome der Pyridinmoleküle gebildet (Abbildung 5.13a). Die Hälfte des Liganden sul^{2-} und die zwei Pyridinliganden sind kristallographisch äquivalent und können durch eine C_2 -Achse, welche durch das Cobalt(II)-Ion verläuft, ineinander abgebildet werden. In der Elementarzelle befinden sich vier Komplexmoleküle. Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei Cobalt(II)-Ionen beträgt 739 pm. Es konnten keine intermolekularen Wechselwirkungen gefunden werden.

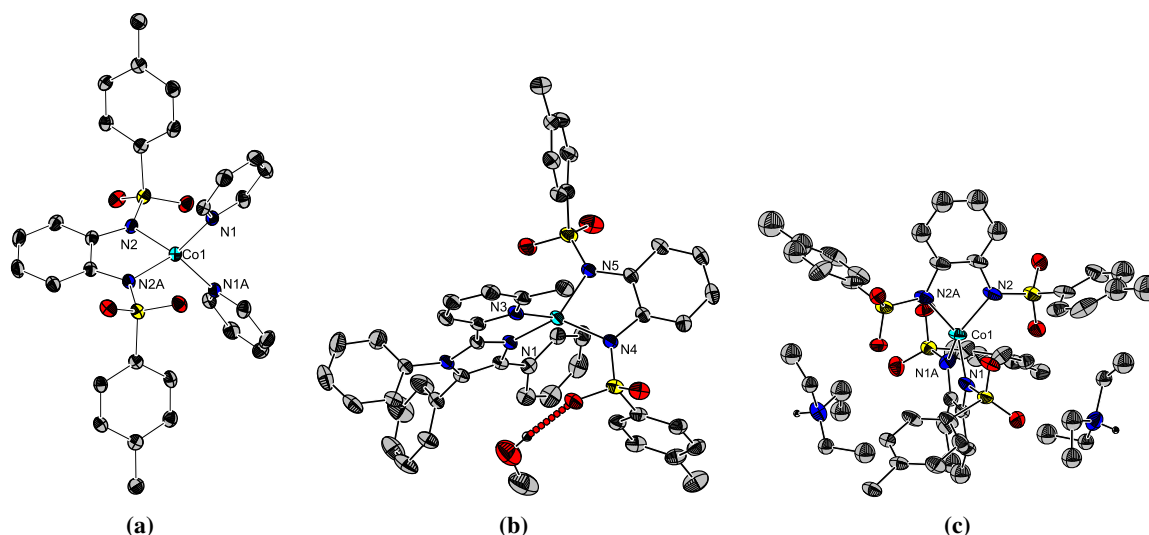


Abbildung 5.13: Darstellung der Molekülstrukturen der Komplexe $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ (a), $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ (b) und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ (c). Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Rote gestrichelte Linien repräsentieren Wasserstoffbrückenbindungen. Wasserstoffatome, die nicht in diese involviert sind, wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet.

Der Komplex $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Cobalt(II)-Ion wird durch ein zweifach deprotoniertes sul^{2-} und den Neutralliganden *trim* koordiniert, wodurch sich eine pseudotetraedrische $[\text{N}_4]$ -Donorumgebung ergibt (siehe auch Abbildung 5.13b). In der asymmetrischen Einheit befindet sich neben dem Komplexmolekül auch ein Methanolkööl, welches über Wasserstoffbrückenbindungen (rote gestrichelte Linien in Abbildung 5.13b) mit einem Sauerstoffatom einer Sulfonylgruppe des Liganden sul^{2-} interagiert. Der $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand beträgt dabei 293 pm. Des Weiteren treten $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen auf, die zur Bildung von zwei Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse führen (siehe Abbildung 5.14). Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei so wechselwirkenden Cobalt(II)-Ionen beträgt 964 pm. Zwischen den beiden Ketten treten außerdem $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen auf, bei denen die nächsten interagierenden Cobalt(II)-Ionen 826 pm voneinander entfernt sind.

In $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ wird das Cobalt(II)-Ion durch zwei doppelt deprotonierte sul^{2-} -Moleküle koordiniert (siehe Abbildung 5.13c). Dies führt zu einem zweifach negativ geladenen Komplexmolekül mit einer pseudotetraedrischen $[\text{N}_4]$ -Koordinationsumgebung, die durch die deprotonierten Stickstoffatome der Sulfonamidgruppe aufgespannt wird. Zwei Triethylammoniumionen bilden die Gegenionen. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_121$ mit einem halben Komplexmolekül und einem Triethylammoniumion als Gegenion in der asymmetrischen Einheit. Durch das Cobalt(II)-Ion verläuft eine C_2 -Achse und halbiert die beiden Ligandmoleküle. Die Alkylreste des Triethylammoniums weisen eine Fehlordnung über zwei Positionen mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 auf. Des Weiteren ist eine der Sulfonamidgruppen über zwei Positionen mit einem Besetzungsfaktor von 0,658 bzw. 0,342 fehlgeordnet. Die Elementarzelle beinhaltet drei Komplexmoleküle und

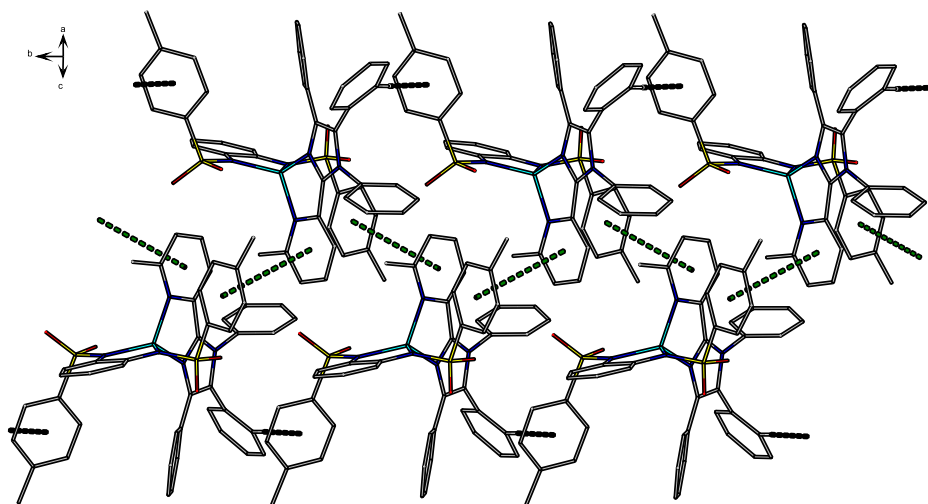


Abbildung 5.14: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$. Gestrichelte grüne Linien repräsentieren $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen mit einem intermolekularen Abstand von 381,6 pm und einem Zentroid \cdots Zentroid-Abstand von 405,6 pm. Schwarze gestrichelte Linien zeigen $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen mit einem $\text{CH} \cdots$ Zentroid-Abstand von 273,3 pm und einem $\text{C-H} \cdots$ Zentroid-Winkel von 177° . Methanolmoleküle und Wasserstoffatome, die nicht in Wechselwirkungen mit einbezogen sind, wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

sechs Triethylammoniumionen. Dabei treten keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auf.

In Tabelle 5.17 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die in diesem Abschnitt vorgestellte Komplexgruppe zusammengefasst. Die Bindungslängen der Co–N-Bindungen variieren zwischen 196 und 206 pm. Dabei unterscheiden sich die Bindungen zu den verschiedenen Stickstoffatomen in $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ kaum, wohingegen bei den Komplexen $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ und $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ deutliche Unterschiede erkennbar sind. Die Bindungslängen in diesen beiden Komplexen variieren zwischen dem Cobalt(II)-Ion und den Stickstoffatomen der ungeladenen Liganden (py und trim, 201 bis 206 pm) bzw. dem geladenen Liganden (sul^{2-} , 196 bis 197 pm) um bis zu 9 pm. Die Co–N-Bindung zu sul^{2-} ist bei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ (199 bis 200 pm) um etwa 3 pm länger als bei den anderen beiden Komplexen (197 pm). Außerdem zeigt auch der Vergleich der Bisswinkel der Koordinationsumgebungen eine unterschiedliche Verzerrung. Bei den Komplexen $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ sind sich die zwei Bisswinkel mit 82° bzw. 81° sehr ähnlich, wohingegen der Komplex $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ mit 82° und 103° doch sehr große Unterschiede aufweist. Für den zuletzt genannten Komplex wurde als zweiter Bisswinkel der Winkel zwischen den beiden Stickstoffatomen der Pyridinmoleküle und dem Cobalt(II)-Ion angenommen. Ausgehend von dieser Datenlage kann gesagt werden, dass die Koordinationsumgebung von $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ die höchste und von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ die niedrigste Symmetrie aufweist.

Die genauere Untersuchung der Verzerrung der Koordinationsumgebungen erfolgte nach den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Methoden. Die dabei erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.18 aufgeführt. Die CShM-Parameter zeigen, dass die Donorumgebungen zum Teil stark von einem idea-

Tabelle 5.17: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bisswinkel (°) der Komplexe mit sul^{2-} .

	$[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$	$[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$	$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$
Co–N (sul^{2-})	196,8(2)	196,27(17) 197,35(16)	199,3(6) 199,7(6)
Co–N (Coligand)	202,7(2)	201,44(17) 205,75(17)	
Co...Co ^a	739,0 ^b	826,2	1052,5 ^b
N–Co–N (sul^{2-})	81,01(13)	81,98(7)	81,0(4) 80,6(4)
N–Co–N (Coligand)	102,61(13)	81,99(7)	

^aKleinster intermolekularer Abstand zweier Cobalt(II)-Atome, die über intermolekulare Wechselwirkungen verbunden sind. ^bDa keine intermolekulare Wechselwirkungen vorhanden: kleinster intermolekularer Abstand zweier nicht wechselwirkender Cobalt(II)-Atome.

Tabelle 5.18: Berechnete Werte zur Analyse der Verzerrung der Koordinationsumgebung für die Komplexe mit sul^{2-} .

	$S(T_d)$	$S(D_{4h})$	$\varphi(T_d \rightarrow D_{4h}) / \%$	Δ	$S(C_{2v})$	$S(C_{3v})$	$\zeta / ^\circ$	ε_T
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$	3,04	25,32	28,5	14,1	8,35	4,84	85,4	1,29
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$	5,71	24,29	39,2	22,9	8,95	8,47	86,8	1,52
$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$	6,20	23,52	40,9	23,2	9,43	9,42	85,7	1,55

len Tetraeder abweichen, ohne sich jedoch einem anderen Polyeder anzunähern. Die Verbindung $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ zeigt mit einem $S(T_d)$ von 6,20 zwar die größte Abweichung, da jedoch die Schnittwinkel der Ligandenebenen ($85,7^\circ$) nahezu identisch mit den beiden anderen Verbindungen sind ($85,4$ und $86,8^\circ$), ist die Verzerrung nicht auf die Umwandlung zu einer quadratisch-planaren Koordination zurückzuführen. Dies wird auch durch die Abweichung vom idealen Verzerrungspfad zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch-planaren Koordination bestätigt (14 bis 23). Die Ursache der Verzerrung wird bei der Betrachtung von ε_T deutlich, welches für $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ am kleinsten (1,29) und für $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ am größten ist (1,55). Demnach liegt eine starke Elongation der Koordinationsumgebung vor. Die beschriebene Abweichung von allen berücksichtigten Polyedern kann darauf zurückgeführt werden, dass in SHAPE kein idealer Polyeder für eine D_{2d} -symmetrische Koordination implementiert ist.

5.3.4 Magnetische Eigenschaften

Bei den Suszeptibilitätsmessungen betrug das externe Magnetfeld 2000 Oe. Die bei Raumtemperatur erhaltenen Werte für $\chi_M T$ liegen zwischen 2,71 und 3,18 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ und sind somit viel größer als der für Systeme mit $S = 3/2$ erwartete Wert von 1,875 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$.^[24] Trotzdem liegen die Werte in einem Bereich, welcher für hoch anisotrope Cobalt(II)-Systeme typisch ist.^[104,105,107,114] Der Kur-

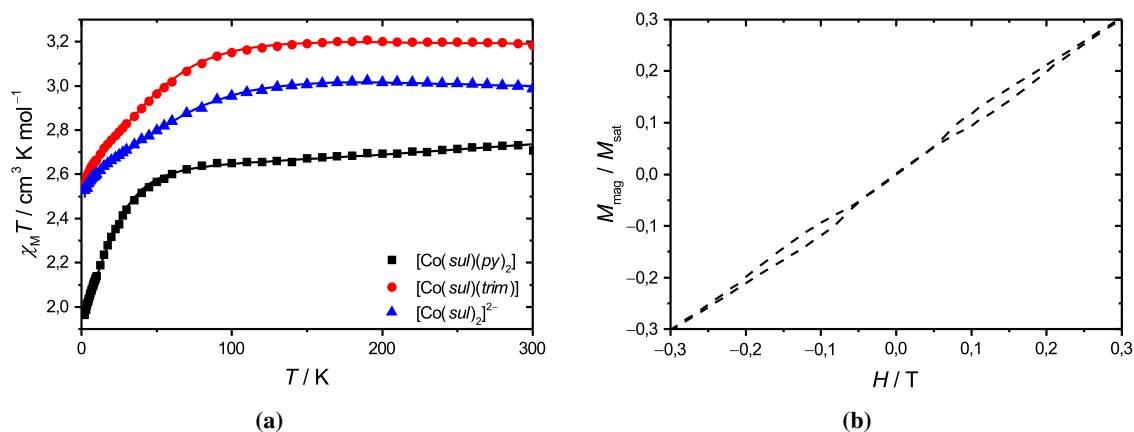


Abbildung 5.15: (a) Darstellung von $\chi_M T$ gegen T für die Komplexe $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$, $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$. Punkte repräsentieren die Messwerte, Linien den besten erhaltenen Fit (siehe auch Tabelle 5.19). (b) Hysteresekurve des Komplexes $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ bei einer Temperatur von 2,0 K.

ververlauf (Abbildung 5.15a) ist bei allen drei Komplexen sehr ähnlich: im Temperaturbereich von 300 bis 100 K (für $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ zwischen 300 bis 50 K) sind die Werte für $\chi_M T$ nahezu konstant und nehmen dann zu 2 K hin ab, bis schließlich Werte von 1,96 ($[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$), 2,56 ($[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$) bzw. 2,53 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ ($[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$) erreicht werden. Dieses Abfallen ist entweder auf eine sehr starke Anisotropie und/oder auf das Auftreten von intermolekularen antiferromagnetischen Wechselwirkungen zurückzuführen.

Neben den temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen wurden auch temperatur- und feldabhängige Magnetisierungsmessungen durchgeführt (Abbildung C.1 im Anhang). Selbst bei 5 T konnte dabei keine Sättigung der Magnetisierung beobachtet werden, was erneut ein Zeichen für eine hohe Anisotropie ist. Der Fit der erhaltenen Messdaten erfolgte nach den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methoden unter Nutzung des Programms PHI simultan für die Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessung. Beim Vergleich der Parameter (Tabelle 5.19) fällt auf, dass sich sowohl die Anisotropie des g -Wertes als auch die axiale Nullfeldaufspaltung extrem unterscheiden. Der Komplex mit der unsymmetrischsten Koordinationumgebung und geringsten Elongation ($\epsilon_T = 1,29$) $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ weist dabei neben der geringsten Nullfeldaufspaltung (-32 cm^{-1}) auch die kleinste Differenz zwischen den anisotropen g -Werten auf ($\Delta g = 0,48$). Im Gegensatz dazu sind bei $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$, welcher durch gleichgroße Bisswinkel eine höhere Symmetrie hat, die Nullfeldaufspaltung (-80 cm^{-1}) sowie die Anisotropie des g -Wertes ($\Delta g = 0,84$) größer. Die Verbindung $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$, welche von diesen drei Komplexen am meisten elongiert ist und zugleich die symmetrischste Donorumgebung aufweist, hat auch mit -114 cm^{-1} die größte Nullfeldaufspaltung und außerdem die höchste Anisotropie des g -Wertes ($\Delta g = 1,06$). Obwohl die letzteren Komplexe einen nahezu identischen Wert für die Elongation haben (1,52 bzw. 1,55), unterscheiden sich die erhaltenen Werte für D um 34 cm^{-1} . Ursache hierfür könnte die höhere Symmetrie in Hinblick auf die Co–N-Bindungslängen und eine gleichmäßigere Ladungsverteilung bei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ sein. Bei den Komplexen $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ sind lediglich die Stickstoffatome des Liganden sul^{2-} negativ geladen, wodurch die negative Ladung ausschließlich auf

Tabelle 5.19: Parameter erhalten aus den kombinierten Fits der DC-Messungen der Komplexe mit dem Liganden sul^{2-} mittels des Programms PHI.

	g_{\perp}	g_{\parallel}	D/cm^{-1}	$\chi_{\text{TIP}}/\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$	2,15	2,63	-31,9	$5,9 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$	2,19	3,03	-79,7	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$	1,96	3,02	-114,2	$3,8 \cdot 10^{-4}$

einer Seite der Koordinationsumgebung liegt. Demgegenüber ist bei der Verbindung $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ die Ladung gleichmäßig über alle Stickstoffatome verteilt.

Für keinen der Komplexe war eine zusätzliche Betrachtung von magnetischen intermolekularen Wechselwirkungen notwendig, obwohl zumindest bei dem Komplex $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ strukturelle intermolekulare Interaktionen in Form $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen auftreten. Augenscheinlich führen diese Wechselwirkungen und die relativ großen Co \cdots Co-Abstände (739 bis 1053 pm) nicht zu magnetischen Interaktionen.

Eine Besonderheit ist mit einer schmetterlingsförmigen Hysterese bei einer Temperatur von 2,0 K (Abbildung 5.15b) bei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ zu beobachten. Die Hysterese tritt bis zu einem Feld von 0,3 T auf und ist, wie in Abbildung C.2 im Anhang zu sehen ist, komplett symmetrisch. Dabei wurde, Messgerät bedingt, das entsprechende Feld angelegt und für die Zeit der Messung konstant gehalten. Im Messfenster, in welchem die Hysterese beobachtet werden kann, wurden die Felder im Abstand von 0,01 T gewählt. In dem Bereich von 0,6 bis 5 T betrug der Abstand 0,2 T. Die Änderung der Schrittweite führte auch zu unterschiedlichen Zeiten, bis das entsprechende magnetische Feld angelegt wurde. Aus diesem Grund kann für die Messung keine einheitliche Scangeschwindigkeit angegeben werden. Als Anhaltspunkt kann jedoch der zeitliche Abstand der einzelnen Messpunkte in dem Bereich genommen werden, in welchem die Hysterese auftritt (0,01 T/min). Andere Messgeräte erlauben *on-the-fly*-Messungen, welche zu schnelleren Scangeschwindigkeiten führen. Bei dem von RECHKEMMER *et al.* vorgestellten Komplex betrug sie beispielsweise 1,2 bzw. 3,0 T min⁻¹.^[16] Da die remanente Magnetisierung zeitabhängig ist, führen Messungen mit höheren Scangeschwindigkeiten zu besser aufgelösten Hysteresekurven. Aus diesem Grund ist es bemerkenswert, dass bei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ mit dieser Messmethode eine Hysterese beobachtet werden kann.

Um weitere Informationen über das Hystereseverhalten des Komplexes zu erhalten, wurden Tieftemperaturmessungen an einem Einkristall mit größeren Scangeschwindigkeiten an einem mikro-SQUID von DAMJANOVIĆ und WERNSDORFER in Grenoble durchgeführt.^[115,116] Dabei wurde im Temperaturbereich von 0,03 bis 5 K mit Scangeschwindigkeiten von 0,002 bis 0,280 T s⁻¹ (0,12 bis 16,8 T min⁻¹) gemessen. Die Ausrichtung des Feldes wurde nach der sogenannten transversalen Feldmethode (engl. *transverse field method*) durchgeführt.^[117] Da sich die Moleküle normalerweise im Kristall unterschiedlich ausrichten und sich somit auch die Ausrichtung der *easy-axis* unterscheidet, wird das Magnetfeld parallel zur gemittelten Ausrichtung der *easy-axis* der Moleküle ausgerichtet. Die Messungen bei 0,03 und 0,4 K (Abbildung 5.16) zeigen, dass die Verbindung bei diesen Temperaturen unabhängig von der Scangeschwindigkeit eine offene Hysterese aufweist.

Tabelle 5.20: Koerzitivfelder (H_C / T) erhalten aus den temperaturabhängigen μ -SQUID-Messungen von der Verbindung $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$.

T / K	0,03	0,60	1,00	1,60	2,00	3,00	4,00	5,00
$Ht^{-1} = 0,008 \text{ T s}^{-1}$	0,0122	0,0143	0,0161	0,0144	0,0113	0,0056	0	0
$Ht^{-1} = 0,140 \text{ T s}^{-1}$	0,0099	0,0109	0,0136	0,0180	0,0195	0,0213	0,0183	0,0055

Hierbei wird erwartungsgemäß die Sättigungsmagnetisierung mit langsameren Scangeschwindigkeiten bei niedrigeren Feldern erreicht als bei schnelleren. Die temperaturabhängige Messung mit konstanter Scangeschwindigkeit zeigt bei $0,140 \text{ T s}^{-1}$ selbst bei 5 K eine offene Hysterese. Allerdings nimmt die Kurve bereits die Form einer schmetterlingsförmigen Hysterese an. Die Messungen mit einer Scangeschwindigkeit von $0,008 \text{ T s}^{-1}$ zeigt bis 3 K eine offene Hysterese. Bei 4 K ist noch eine schmetterlingsförmige Hysterese zu sehen, welche ohne angelegtes Feld kollabiert und bei 5 K komplett verschwindet. Die für die temperaturabhängigen Messungen erhaltenen Koerzitivfelder H_C sind in Tabelle 5.20 angegeben. Dabei ist auffällig, dass H_C zunächst mit höherer Temperatur zunimmt, ein Maximum erreicht und anschließend wieder abnimmt. Die Maxima liegen bei der $0,008 \text{ T s}^{-1}$ Messung bei 1 K ($H_C = 0,0161 \text{ T}$) und bei der $0,140 \text{ T s}^{-1}$ Messung bei 3 K ($H_C = 0,0213 \text{ T}$). Auch wenn das auf den ersten Blick unerwartet erscheint, kann dies durch die bei den unterschiedlichen Temperaturen zugänglichen Relaxationsprozesse verursacht werden. Bei tiefen Temperaturen können die Spins fast ausschließlich durch Tunnelprozesse relaxieren, was kleinere Koerzitivfelder bzw. eine geringer ausgeprägte Hysterese verursacht. Höhere Temperaturen erlauben weitere Relaxationsprozesse. Dadurch verringert sich die Anzahl der Spins, die über Tunnelprozesse relaxieren. Dies führt zu einer stärker ausgeprägten Hysterese und demzufolge auch zu größeren Koerzitivfeldern. Ähnliche Beobachtungen wurden schon von COLACIO *et al.* beschrieben.^[50]

Neben den experimentellen Methoden wurden die Komplexe auch theoretisch nach den in Abschnitt 4.3 vorgestellten Methoden von BÖHME berechnet. Die dabei erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.21 aufgeführt. Da Komplex $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ eine Fehlordnung aufweist, erfolgte die Berechnung an beiden Varianten der Struktur, wobei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ A die Struktur mit dem höheren Besetzungsfaktor (0,658) und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ B die Struktur mit dem niedrigeren Besetzungsfaktor (0,342) bezeichnet. Es ist wichtig zu erwähnen, dass sich die Position der Donoratome nicht durch die Fehlordnung ändert und somit die Verzerrung der Donorumgebung des Cobalt(II)-Ions gleich bleibt. Aus diesem Grund unterscheiden sich die berechneten magnetischen Parameter der jeweiligen Besetzungsmöglichkeiten auch nur geringfügig. Darüber hinaus ist für alle Komplexe beim Vergleich der Parameter aus den magnetischen Messungen und den theoretischen Rechnungen eine Abweichung von maximal 1 cm^{-1} und damit sehr gute Übereinstimmungen zu sehen. Bei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ liegt der aus den magnetischen Experimenten erhaltene Wert zwischen den theoretischen Werten der beiden Fehlordnungen und sind somit auch im Einklang. Des Weiteren zeigen auch die berechneten g -Werte eine sehr gute Übereinstimmung mit denen aus den magnetischen Messungen. Im Gegensatz zu den Messungen kann bei den Berechnungen auch die rhombische Nullfeldaufspaltung betrachtet werden.

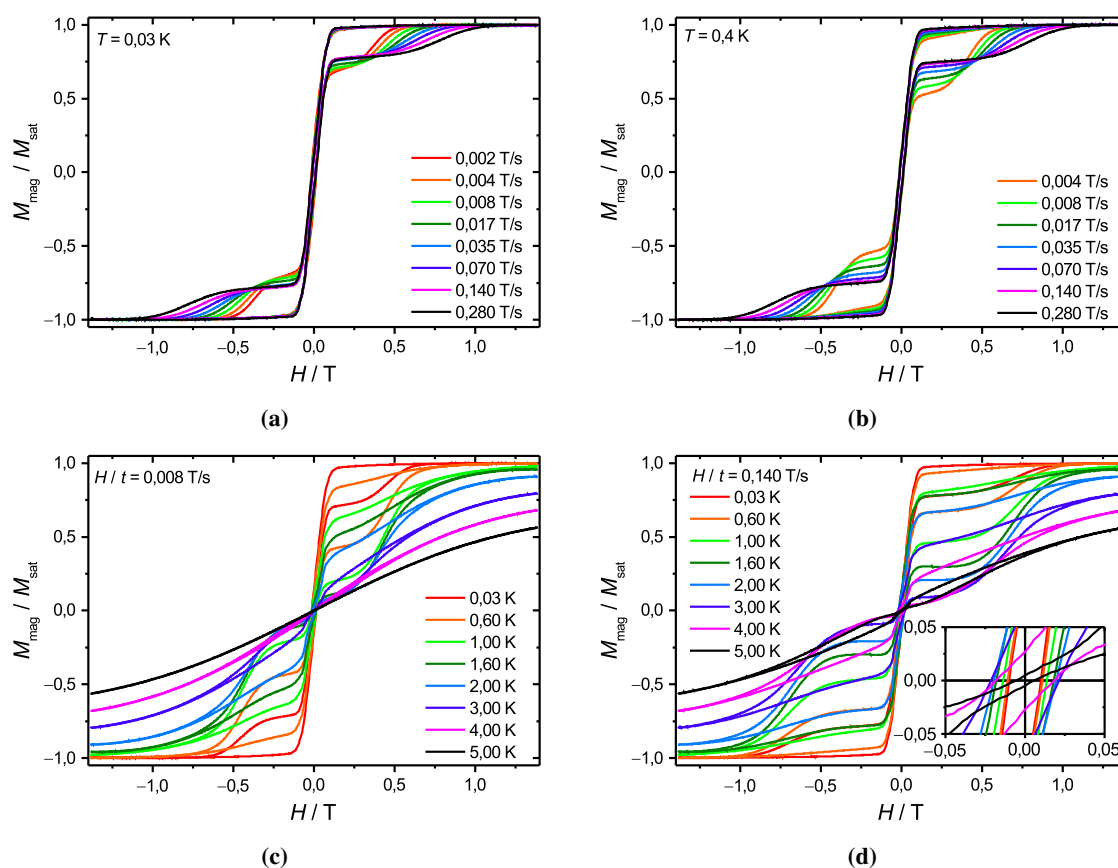


Abbildung 5.16: Scangeschwindigkeitsabhängige (a und b) sowie temperaturabhängige (c und d) Hysteresekurven gemessen an einem Einkristall von $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$, bei welchem das Magnetfeld entlang der gemittelten *easy-axis* angelegt wurde.

Tabelle 5.21: Parameter für die Nullfeldaufspaltung und Bestandteile der *g*-Tensoren für die zwei tiefstliegenden Kramerdoublets der Komplexe mit dem Liganden sul^{2-} berechnet mittels *ab initio* (CASSCF/CASPT2/RASSI-SO, $S_{\text{eff}} = 3/2$).

	g_x	g_y	g_z	D / cm^{-1}	E / cm^{-1}	E / D
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$	2,146	2,172	2,573	-32,85	-1,41	0,04
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$	2,073	2,096	3,025	-79,64	-0,92	0,01
$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ A	1,988	2,015	3,254	-107,59	-0,49	0,00
$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ B	1,948	1,960	3,319	-116,72	-0,27	0,00

Diese ist jedoch für alle Komplexe sehr gering, weswegen sie wahrscheinlich beim magnetischen Verhalten keine Rolle spielen.

Zusätzlich zu den Messungen mit konstantem externen Feld wurden auch Messungen mit alternierendem Magnetfeld von 1 Oe bei Frequenzen von 10 bis 1488 Hz durchgeführt (AC-Messungen). Neben der Temperaturabhängigkeit der *in-phase* und *out-of-phase* Suszeptibilität wurde auch deren Feldabhängigkeit untersucht. Mit einem angelegtem Feld von 400 bzw. 1000 Oe tritt bei allen drei Komplexen ein temperaturabhängiges Maximum in der *out-of-phase* Suszeptibilität auf, bei

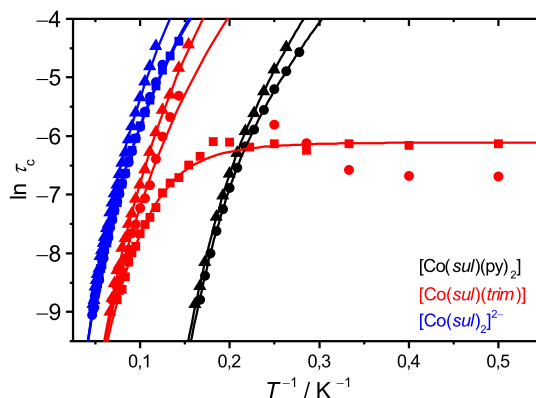


Abbildung 5.17: Arrheniusplots von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$, $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$. Daten mit Quadraten als Symbol repräsentieren die Messungen bei 0 Oe, Kreise die Messungen bei 400 Oe und Dreiecke die Messungen bei 1000 Oe. Linien repräsentieren die beste erhaltene Anpassung an Gleichung 4.15. Bei $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ wurde hierfür lediglich der Ramanprozess und ggf. QTM in die Anpassung mit einbezogen.

den Komplexen $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ auch ohne externes Feld (siehe auch Abbildungen C.3 bis C.5 im Anhang). Der Temperaturbereich, in welchem die Komplexe ein Maximum in der *out-of-phase* Suszeptibilität zeigen, unterscheidet sich zwischen den Komplexen jedoch extrem. Bei $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ tritt das Maximum bis zu einer Temperatur von 6,2 K auf, bei $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ bis 13,5 K und bei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ sogar bis 21,0 K. Dies korreliert auch mit der Größe der axialen Nullfeldaufspaltung, aus welcher sich nach Gleichung 2.10 die theoretische Anisotropiebarriere berechnen lässt (Tabelle 5.22). Der Komplex mit der kleinsten Nullfeldaufspaltung zeigt langsame Relaxierung der Magnetisierung nur bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, beim Komplex mit der höchsten Nullfeldaufspaltung kann dieses Verhalten bis hin zu 21,0 K beobachtet werden, was ein eher unüblicher Temperaturbereich für Cobalt(II)-SIMs ist. Des Weiteren zeigen die Messungen von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ ohne externes Feld und mit einem externen Feld von 400 Oe einen weiteren Anstieg der *out-of-phase* Suszeptibilität zwischen 2 und 5 K. Dies ist ein Hinweis für Quantentunnelprozesse, die durch das Anlegen eines externen Feldes von 1000 Oe unterdrückt werden können.

Die *in-phase* und *out-of-phase* Suszeptibilitäten der einzelnen Komplexe wurden wie in Abschnitt 4.2 beschrieben ausgewertet. Die dabei erhaltenen COLE-COLE-Plots sind in den Abbildungen C.3 bis C.5 im Anhang zu sehen. Die beste Darstellung der erhaltenen Werte ist ein Arrheniusplot, in welchem $\ln \tau_c$ gegen die inverse Temperatur aufgetragen wird (Abbildung 5.17). Dabei wurden lediglich jene Temperaturen berücksichtigt, bei denen die Darstellung von χ'' gegen die Frequenz ein Maximum aufweist (vgl. Abschnitt 4.2). Die Regression der erhaltenen Daten erfolgte zunächst unter Berücksichtigung des Raman- und des Orbachprozesse (vgl. Gleichung 4.15) und ergab die in Tabelle 5.23 angegebenen Parameter. Das Quantentunneln der Magnetisierung konnte jedoch nur beim Komplex $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ bei der Messung ohne externes Magnetfeld einbezogen werden. Des Weiteren musste bei der Regression des Komplexes $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ für den Parameter n ein fester Wert von 5 angenommen werden, um physikalisch sinnvolle Werte zu erhalten.

Tabelle 5.22: Theoretische Werte für U_{eff} berechnet aus der axialen Nullfeldaufspaltung der magnetischen Messungen (D_{Messung}) und den theoretischen Berechnungen (D_{Rechnung}).

	[Co(<i>sul</i>)(py) ₂]	[Co(<i>sul</i>)(<i>trim</i>)]	[Co(<i>sul</i>) ₂] ²⁻
$2 D_{\text{Messung}} /\text{cm}^{-1}$	63,8	159,4	228,4
$2 D_{\text{Rechnung}} /\text{cm}^{-1}$	65,7	159,3	233,4

Tabelle 5.23: Parameter erhalten durch Anpassen der Arrheniusgleichungen der Komplexe mit *sul*²⁻ unter Berücksichtigung des Ramanprozesses und des Orbachprozesses.

	H_{DC}/Oe	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	τ_0/s	$A/\text{s}^{-1}\text{K}^{-n}$	n	$\nu_{\text{QTM}}/\text{Hz}$
[Co(<i>sul</i>)(py) ₂]	400	60(2)	$1,4(7) \cdot 10^{-10}$	0,030(6)	6,3(2)	
	1000	63(4)	$1,1(8) \cdot 10^{-10}$	0,007(3)	7,1(3)	
[Co(<i>sul</i>)(<i>trim</i>)]	0	27(2)	$2(1) \cdot 10^{-5}$	0,008(2)	5 (fix)	463(11)
	400	34,0(6)	$7(1) \cdot 10^{-6}$	0,003(1)	5 (fix)	
	1000	41(3)	$9(2) \cdot 10^{-6}$	0,0063(6)	5 (fix)	
[Co(<i>sul</i>) ₂] ²⁻	0	51,3(2)	$1,6(6) \cdot 10^{-5}$	0,042(9)	3,9(1)	
	400	29(1)	$6(2) \cdot 10^{-5}$	0,0003(7)	5,5(8)	
	1000	35,0(9)	$3,6(9) \cdot 10^{-5}$	0,00001(3)	6,5(8)	

Als Referenz zu den erhaltenen Werten kann die in Tabelle 5.22 angegebene theoretische Anisotropiebarriere herangezogen werden. Dabei fällt auf, dass lediglich für [Co(*sul*)(py)₂] der theoretische Wert bestätigt werden kann. Bei den anderen beiden Komplexen sind enorme Abweichungen ersichtlich. Außerdem widersprechen sich die Größe von U_{eff} und die Temperaturbereiche, in welchen ein Signal in der *out-of-phase* Suszeptibilität beobachtet werden kann. Obwohl [Co(*sul*)(py)₂] scheinbar die höchste Barriere zeigt, lässt sich das langsame Relaxieren der Magnetisierung nur bis 6,2 K messen. Die für [Co(*sul*)(*trim*)] gefundenen Barrieren sind deutlich kleiner, ein Signal in χ'' ist jedoch bis 13,5 K bzw. 21,0 K messbar. Normalerweise wäre ein umgekehrtes Verhalten zu erwarten: höhere Werte für U_{eff} führen zu höheren Temperaturen, in welchen das Verhalten sichtbar ist. Des Weiteren fällt auf, dass sich die Relaxationszeiten τ_0 des Orbachprozesses der Verbindungen [Co(*sul*)(*trim*)] und [Co(*sul*)₂]²⁻ signifikant von der des Komplexes [Co(*sul*)(py)₂] unterscheiden. Dies lässt darauf schließen, dass der beobachtete Prozess nicht der Orbachprozess, sondern ein anderer Prozess ist. Ursache für die große Diskrepanz zwischen den erwarteten und erhaltenen Werten der Anisotropiebarriere U_{eff} könnten weitere Relaxationsmöglichkeiten, wie zum Beispiel die Relaxation über Gerüstschwingungen sein. Erste Berechnungen, die Schwingungen als mögliche Relaxationsprozesse betrachten, wurden kürzlich veröffentlicht.^[38,108,109] Da Relaxationen über Schwingungen deutlich langsamer ablaufen als über den Orbachprozess, lassen sich somit auch die langsamen Relaxationszeiten τ_0 erklären.

Beim strukturell sehr ähnlichen Komplex, der von RECHKEMMER *et al.* vorgestellt wurde, konnte im Gegensatz dazu eine thermische Barriere in Höhe von 230 cm⁻¹ bei einer axialen Nullfeldaufspaltung von -115 cm⁻¹ gefunden werden.^[16] Allerdings wurde dafür der Wert für U_{eff} für den Fit

Tabelle 5.24: Parameter erhalten durch Anpassen der Arrheniusgleichungen von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ ohne Einbezug des Orbachprozesses.

	$H_{\text{DC}} / \text{Oe}$	$A / \text{s}^{-1} \text{K}^{-n}$	n	$\nu_{\text{QTM}} / \text{Hz}$
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$	0	0,06(2)	4,5(1)	448(12)
	400	0,026(7)	4,7(1)	
	1000	0,0047(6)	5,38(6)	
$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$	0	0,025(1)	4,15(2)	
	400	0,020(2)	4,22(4)	
	1000	0,0039(4)	4,73(4)	

fixiert. Die Festlegung des Wertes erfolgte dabei zum einen durch die theoretische Berechnung nach Gleichung 2.10 und zum anderen durch die Interpretation von Ferninfrarottransmissionsspektren bei verschiedenen Magnetfeldern, die eine deutlich Feldabhängigkeit im Bereich um die 230 cm^{-1} zeigen. Der Versuch die Verbindungen $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ mit einem festgelegten Wert für U_{eff} anzupassen führte jedoch zu negativen Werten für A oder τ_0 , was physikalisch nicht sinnvoll ist.

Um ein besseres Modell für das Relaxationsverhalten von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ zu haben, wurden die Anpassungen der entsprechenden Arrheniusplots unter ausschließlicher Betrachtung des Ramanprozesses wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.24 zu finden. Das erhaltene Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt für alle Regressionen (mit und ohne Berücksichtigung des Orbachprozesses) mindestens 0,99, was für eine sehr gute Übereinstimmung der Regression mit den Messwerten steht. Die Werte für n liegen zwischen 4,2 und 5,4 und somit in einem Bereich, der für tetraedrische Cobalt(II)-SIMs normal ist.^[16,111] Insgesamt kann damit gezeigt werden, dass in dem gemessenen Temperaturfenster der Orbachprozess keine Rolle spielt und die Relaxation über andere Prozesse abläuft. Ähnliche Beobachtungen wurden auch kürzlich publiziert.^[118,119]

Um den Orbachprozess messen zu können, ist es notwendig den Temperaturbereich, in dem ein *out-of-phase* Signal gemessen werden kann, zu ändern. Dies ist durch die Verwendung von höheren Frequenzen beim Wechselfeld möglich, was die Nutzung eines PPMS (*Physical Property Measurement System*) anstatt des zur Verfügung stehenden MPMS5 (*Magnetic Property Measurement System*) notwendig macht. YAO *et al.* haben ähnliche Beobachtungen beschrieben und konnten durch die Nutzung eines PPMS den Orbachprozess bei den dynamischen Messungen nachweisen.^[120] Aus diesem Grund wurden die Verbindungen $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ am PPMS im Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH von FEYERHERM im Frequenzbereich von 10 bis 10 000 Hz bei Temperaturen zwischen 2 und 30 K gemessen. Bei den dabei erhaltenen *out-of-phase* Suszeptibilitäten (Abbildungen C.6 und C.7 im Anhang) sind die Maxima bis zu einer Temperatur von 19,5 K (Verbindung $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$) bzw. 28,5 K (Verbindung $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$) zu sehen. Damit wird das Maximum im Vergleich zur Messung mit dem MPMS um bis zu 7,5 K verschoben.

Die Messdaten wurden wie bereits beschrieben ausgewertet (siehe auch Abschnitt 4.2). Die dabei erhaltenen COLE-COLE-Plots sind in den Abbildungen C.6 und C.7 im Anhang zu sehen. Der Vergleich der Arrheniusplots der Daten aus den Messungen am MPMS mit den Messungen am PPMS

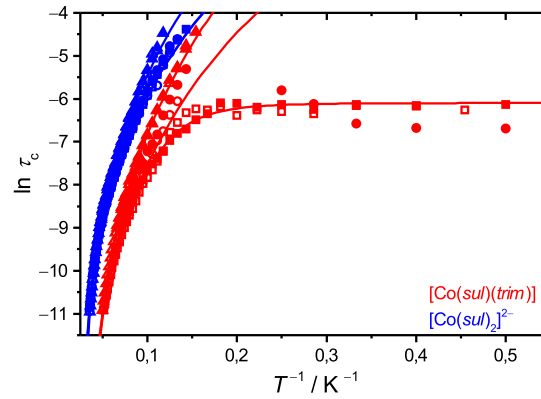


Abbildung 5.18: Arrheniusplots von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$. Gefüllte Symbole repräsentieren die Daten aus den Messungen am MPMS, hohle Symbole die Daten aus den Messungen am PPMS. Daten mit Quadraten als Symbol repräsentieren die Messungen mit einem DC-Feld von 0 Oe, Kreise die Messungen mit einem DC-Feld von 400 Oe und Dreiecke die Messungen mit einem DC-Feld von 1000 Oe. Linien repräsentieren den besten erhaltenen Fit mit den Daten aus den Messungen am PPMS. Für die 0 Oe-Messung ist die Anpassung unter Einbezug des QTM dargestellt (siehe Text).

(Abbildung 5.18) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Des Weiteren ist sehr deutlich die höhere zugängliche Messtemperatur ersichtlich. Durch die zusätzlichen Messpunkte im Hochtemperaturbereich wird eine zusätzliche Krümmung im Arrheniusplot sichtbar, welche auf einen zusätzlichen Hochtemperaturrelaxationsprozess wie den Orbachprozess hindeutet. Die Anpassung der Arrheniusplots an Gleichung 4.15 unter Einbezug des Orbach- und des Ramanprozesses führte zu den in Tabelle 5.25 dargestellten Parametern. Die einzige Messung, bei der Relaxationszeiten im Tieftemperaturbereich ermittelt werden konnten, ist die Messung mit einem DC-Feld von 0 Oe-Messung des Komplexes $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$. Das Einbeziehen aller Parameter in die Anpassung führte jedoch zu einer Überparametrisierung. Aus diesem Grund wurden zwei verschiedene Modelle für die Regression verwendet: die Anpassung des Tieftemperaturbereiches mittels Orbach- und Ramanprozesse und die Anpassung der gesamten Messung unter Einbezug aller Prozesse, wobei die Anisotropiebarriere auf den Wert $2|D|$ festgesetzt wurde. Beide Modelle geben die jeweils betrachteten Temperaturbereiche gut wieder. Der Vergleich der Parameter (Tabelle 5.25) zeigt jedoch, dass unter Vernachlässigung des QTM der Ramanprozess überschätzt wird. Deshalb stellt die Anpassung unter Einbezug des QTM und festgelegter Anisotropiebarriere das bessere Modell dar. Der Bereich für die Anisotropiebarriere wird auch durch die Messungen bei 400 und 1000 Oe bestätigt. Da aus den anderen Messungen keine Informationen über den Tieftemperaturbereich erhalten werden konnte, war es bei diesen nicht möglich QTM mit einzubeziehen.

Insgesamt zeigen die erhaltenen Werte, dass durch die höhere zugängliche Messtemperatur jetzt auch der Orbachprozess nachgewiesen werden kann. Für $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ variiert U_{eff} je nach angelegtem Feld und verwendetem Modell zwischen 147 und 195 cm^{-1} und ist in guter Übereinstimmung mit dem nach Gleichung 2.10 berechneten theoretischen Wert (159 cm^{-1}). Auch für $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ liegen die erhaltenen Werte für U_{eff} (238 bis 249 cm^{-1}) in dem erwarteten Bereich (228 cm^{-1}). Zwar ist

Tabelle 5.25: Parameter erhalten durch Anpassen der Arrheniusgleichungen von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ unter Berücksichtigung des Ramanprozesses, des Orbachprozesses und zum Teil des QTM mit den Daten aus den PPMS-Messungen.

	H_{DC}/Oe	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	τ_0/s	$A/\text{s}^{-1}\text{K}^{-n}$	n	$\nu_{\text{QTM}}/\text{Hz}$
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$	0	147(6)	$9(4) \cdot 10^{-10}$	0,33(3)	3,88(4)	
	0	159,4 (fix)	$9(3) \cdot 10^{-10}$	0,025(7)	4,8(1)	445(28)
	400	179(11)	$1,1(9) \cdot 10^{-10}$	0,069(7)	4,43(4)	
	1000	195(10)	$0,3(2) \cdot 10^{-10}$	0,0062(4)	5,17(3)	
$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$	0	238(7)	$2,0(8) \cdot 10^{-10}$	0,038(2)	3,99(2)	
	400	247(10)	$1,2(6) \cdot 10^{-10}$	0,037(2)	4,02(2)	
	1000	249(12)	$0,7(5) \cdot 10^{-10}$	0,0066(7)	4,54(4)	

Tabelle 5.26: Parameter erhalten durch Anpassen der Arrheniusgleichungen von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ unter ausschließlicher Berücksichtigung des Orbachprozesses im Hochtemperaturbereich an den Daten aus den PPMS-Messungen.

	H_{DC}/Oe	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	τ_0/s
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$	0	70(2)	$1,1(2) \cdot 10^{-7}$
	400	73(2)	$9(2) \cdot 10^{-8}$
	1000	89(4)	$3,1(6) \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$	0	124(3)	$3,9(6) \cdot 10^{-8}$
	400	130(3)	$2,6(5) \cdot 10^{-8}$
	1000	129(3)	$2,5(4) \cdot 10^{-8}$

bei beiden Verbindungen eine gewisse Schwankung zu erkennen, diese ist aber darauf zurückzuführen, dass selbst bei hohen Temperaturen noch andere Prozesse beim Relaxieren eine Rolle spielen. Dies ist insbesondere an den Werten für U_{eff} zu sehen, die durch einen Fit der Relaxationszeiten im Hochtemperaturbereich unter ausschließlicher Betrachtung des Orbachprozesses erhalten wurden (Tabelle 5.26). Für $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ sind die Werte im Vergleich zum theoretischen Wert im Schnitt 82 cm^{-1} zu niedrig und für $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ sogar 100 cm^{-1} .

Durch die Variation des Coliganden an diesem Komplextyp konnte gezeigt werden, dass die Elongation der tetraedrischen Donorumgebung hin zu einer D_{2d} -Symmetrie eine signifikante Vergrößerung der axiale Nullfeldaufspaltung zur Folge hat. Eine Erhöhung der Symmetrie in der Koordinationsumgebung führte nochmals zu größeren Werten. Des Weiteren ist es möglich den Temperaturbereich, in welchem ein langsames Relaxieren der Magnetisierung beobachtet werden kann, zu höheren Temperaturen hin zu verschieben. Die zusätzliche Messung der Komplexe an einem PPMS ermöglichte es zudem die theoretisch erwartete Anisotropiebarriere zu bestätigen. $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ zeigt außerdem bei einer Scangeschwindigkeit von $0,14\text{ T s}^{-1}$ Hystereseverhalten bis 5 K.

Vergleich der Ligandsysteme und Einordnung in die Literatur

6.1 Vergleich der mittels PHI und DAVE erhaltenen Parameter

Der Vergleich der erhaltenen Parameter aus den zwei verschiedenen Programmen zeigt, dass zumindest ohne magnetische intermolekulare Wechselwirkungen sehr ähnliche Parameter erhalten werden. Im Allgemeinen wird dabei die Anpassung mit dem Programm PHI bevorzugt, da die Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessung simultan gefittet und somit mehr Messpunkte in einem Fit berücksichtigt werden können. Dies führt zu nur einem Parametersatz, der für beide Messungen jeweils sehr gut passt. Dementsprechend wurde für Komplexe ohne magnetische intermolekulare Wechselwirkungen dieser Datensatz verwendet. Sobald jedoch magnetische intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, scheint PHI an seine Grenzen zu gelangen. So ist es zum einen nicht möglich die Magnetisierungsmessungen zu fitten und zum anderen weichen die für die Suszeptibilitätsmessungen erhaltenen g -Werte extrem von denen der anderen Verbindungen ab. Aus diesem Grund ist es für die entsprechenden Komplexe angebrachter, die Parameter zu nutzen, welche mittels DAVE erhalten wurden. Jedoch muss erwähnt werden, dass die mittels DAVE berechneten Werte für die axiale Nullfeldaufspaltung im Allgemeinen niedriger sind als bei vergleichbaren Komplexen ohne intermolekulare Wechselwirkungen. Auch der Vergleich mit den über *ab initio*-Methoden bestimmten Parametern zeigt, dass die per DAVE erhaltenen D -Werte um bis zu 15 cm^{-1} niedriger sind. In Anbetracht von Werten zwischen -13 bis -26 cm^{-1} (DAVE) bzw. -26 bis -32 cm^{-1} (*ab initio*) ist dies eine signifikante Abweichung. Daher sind die Werte mit Vorsicht zu verwenden. Derzeit gibt es jedoch keine bessere Methode die experimentellen Daten zu analysieren.

Für einen Vergleich der Werte untereinander und die Suche nach Korrelationen ist die Verwendung von Daten gleichen Ursprungs ratsam. Deshalb werden in den folgenden Abschnitten lediglich die Werte, welche aus den einzelnen Programmen erhalten wurden, untereinander verglichen. Die erhaltenen Werte für D der Komplexe mit intermolekularen magnetischen Wechselwirkungen werden dabei bei den Korrelationen zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften nicht berücksichtigt.

6.2 Korrelationen zwischen magnetischen und strukturellen Eigenschaften

Für eine Korrelation der magnetischen mit den strukturellen Eigenschaften bietet sich vor allem die Betrachtung der axialen Nullfeldaufspaltung an. Die aus den AC-Messungen erhaltenen Anisotropiebarrieren sind dafür nicht geeignet, da die Modelle, welche zur Auswertung der Arrheniusplots verwendet werden, zu unterschiedlich sind. Insbesondere für einen späteren Vergleich mit der Literatur führt dies zu Komplikationen. Bei den schon länger bekannten Verbindungen erfolgte die Berechnung unter alleiniger Betrachtung des Orbachprozesses im linearen Hochtemperaturbereich der Arrheniusplots. Eine Mischung mit anderen Relaxationsprozessen findet dabei keine Beachtung. Bei späteren Veröffentlichungen werden diese Möglichkeit und zum Teil auch andere Methoden, wie etwa der Ferninfrarotspektroskopie zur Validierung der Anisotropiebarriere, mit einbezogen. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Modellen sind dabei beachtlich. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Komplexen mit Bis(sulfonamid)-Liganden sind beispielsweise Unterschiede von bis zu 110 cm^{-1} zu finden. Des Weiteren ist der Orbach-Prozess mittels Messungen am MPMS zum Teil nicht nachweisbar. Die Bestimmung der axialen Nullfeldaufspaltung hingegen erfolgt zum Großteil über Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen. Diese unterliegt zwar auch einem gewissen Fehler, wie bereits in Abschnitt 6.1 beschrieben wurde, allerdings ist das Modell zur Auswertung dieser Messmethoden einheitlich. Weiterhin wurde zur Analyse der in dieser Arbeit vorgestellten magnetischen Daten jeweils die gleichen Methoden angewandt und es werden nur die Daten miteinander verglichen, bei denen die Analyse mit demselben Programm erfolgte. Um eine eindeutige und übersichtliche Zuordnung der Komplexe zu gewährleisten, wurde die Datenpunkte mit der in Tabelle D.1 im Anhang dargestellte Nummerierung versehen.

Für eine statistische Interpretation der Korrelationen wurden neben dem Bestimmtheitsmaß auch das 95 %-Konfidenzintervall berechnet. Die Überprüfung der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Größen erfolgte mit Hilfe von Paritätsdiagrammen. Die berechneten Größen wurden dabei mittels der Gleichung berechnet, die aus der linearen Regression erhalten wurden und sind in den Diagrammen mit „ber“ gekennzeichnet. Außerdem wurde das 95 %-Prognoseintervall angegeben, um die Eignung der gefundenen Zusammenhänge für Vorhersagen zu überprüfen. Die Berechnung der Konfidenz- und Prognoseintervalle erfolgte mit den in ORIGINPRO2016G hinterlegten Funktionen. Das Konfidenzintervall gibt den Bereich an, in welchem mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % die beste Regressionsgerade für die Anpassung liegt. Das Prognoseintervall hingegen beschreibt die zu erwartenden Lage eines zusätzlichen Messpunktes.

6.2.1 Einfluss der Verzerrung

Ähnlichkeit zu einem idealen Tetraeder

Ein erster Eindruck der Auswirkung der Verzerrung der Koordinationsumgebung auf die magnetischen Eigenschaften kann durch die Betrachtung der axialen Nullfeldaufspaltung in Abhängigkeit vom mittels SHAPE erhaltene Parameter $S(T_d)$ erhalten werden (Abbildung 6.1a). Dabei ist ein

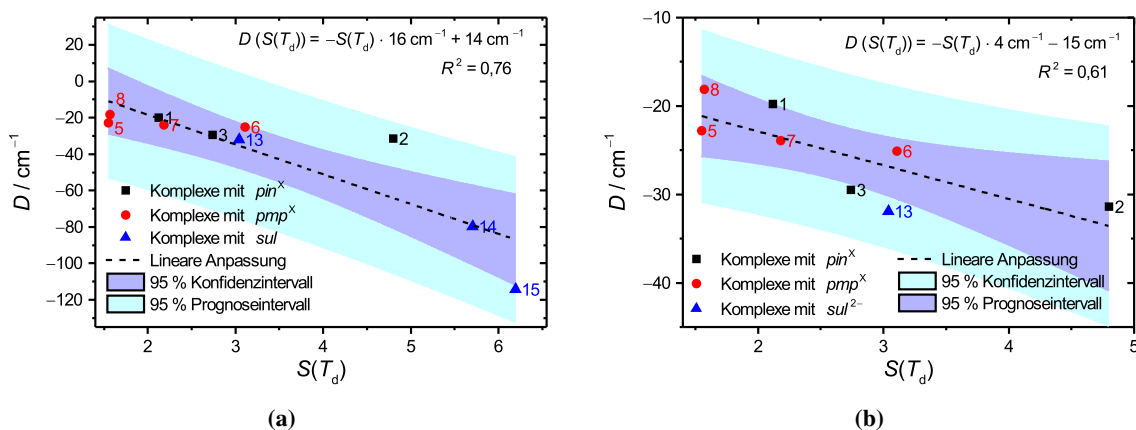


Abbildung 6.1: Auftragungen der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen $S(T_d)$ für (a) alle in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe und (b) für alle Komplexe mit $S(T_d) < 5$.

Trend zu einer höheren axialen Nullfeldaufspaltung mit zunehmender Verzerrung zu erkennen. Das für eine lineare Regression erhaltenen Bestimmtheitsmaß beträgt dabei 0,76. Die Messwerte streuen dementsprechend um die Regressiongerade. Das für diese Anpassung erhaltene Konfidenzintervall ist dabei zwischen 25 und 50 cm^{-1} groß und weist somit bereits eine große Abweichung auf. Zudem ist das Prognoseintervall zwischen 80 bis 90 cm^{-1} breit, wodurch diese Regression ungeeignet für die Vorhersage der axialen Nullfeldaufspaltung ist. Das für diesen Fit erhaltene Paritätsdiagramm (Abbildung D.1a) im Anhang zeigt sowohl bei großen als auch bei kleinen Absolutwerten große Abweichungen zwischen den mittels dieser linearen Regression berechneten und den experimentell erhaltenen Werten für D .

Allerdings scheinen die D -Werte der Komplexe mit $S(T_d) > 5$ vom generellen Trend abzuweichen. Eine Betrachtung der Verbindungen mit $S(T_d) < 5$ ist in Abbildung 6.1b gegeben. Der Anstieg der linearen Regression bestätigt dabei die Vermutung. Dieser beträgt unter Einbezug aller Komplexe -16 cm^{-1} und bei den Verbindungen mit $S(T_d) > 5$ lediglich -4 cm^{-1} . Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression der ausgewählten Komplexe beträgt 0,61 und zeigt größere Streuung als bei der vorangegangenen Regression. Die Betrachtung des Konfidenzintervalls, welches zwischen 6 und 15 cm^{-1} liegt, deutet jedoch auf ein besseres Modell zur Beschreibung des Trends hin. Dies bestätigt zudem das Prognoseintervall, welches zwischen 18 und 23 cm^{-1} liegt. Demzufolge bietet diese Regression ein viel besseres Vorhersagemodell für die axiale Nullfeldaufspaltung. Das Paritätsdiagramm (Abbildung D.1b) zeigt insgesamt eine bessere Übereinstimmung zwischen den mit dieser Regression berechneten und den experimentell ermittelten Werten, es sind trotzdem noch deutliche Abweichungen zu erkennen. Insgesamt liegen nur vier der acht Verbindungen innerhalb der 10 %-Fehlergrenze.

Der Vergleich der beiden Korrelationen zeigt, dass nur bei $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ (14) und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ (15) $S(T_d)$ größer als 5 ist und sie somit bei der zweiten Korrelation nicht berücksichtigt werden. Dies lässt darauf schließen, dass neben der Ähnlichkeit zu einem Polyeder auch andere Faktoren eine Rolle spielen. Beide Verbindungen weisen im Gegensatz zu den meisten der anderen Komplexe

eine homonukleare Koordinationsumgebung auf. Allerdings zeigt $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ auch eine derartige Koordinationsumgebung, reiht sich jedoch in die Verbindungen mit einer heteronuklearen Donorumgebung ein. $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ (15) ist zudem als einzige in dieser Arbeit vorgestellte Verbindung ein anionischer Komplex. Inwieweit diese Faktoren eine Rolle spielen, wird bei dem Vergleich der Korrelationen mit literaturbekannten SIMs diskutiert.

Der Parameter $S(T_d)$ ist ein Indikator für die allgemeine Verzerrung der (pseudo)-tetraedrischen Koordinationsumgebung. Da diese Verzerrung mehrere Ursachen haben und in verschiedene Richtungen erfolgen kann, wäre mehr als ein Trend auch verwunderlich. Um die genaue Art der Verzerrung zu erkennen, erfolgt im Folgenden die Betrachtungen der Verzerrung der Donorumgebung hin zu einer quadratisch-planaren Koordination sowie die Elongation der Donorumgebung.

Verzerrung der Donorumgebung zur quadratisch-planaren Koordination

Die Verzerrung der Donorumgebung zur quadratisch-planaren Koordination wird zum einen durch die mittels SHAPE berechenbare Position auf dem Verzerrungspfad zwischen zwei Polyedern $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ und zum anderen durch den Winkel ζ zwischen den Ligandenebenen charakterisiert. Bei dem Parameter $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ muss allerdings beachtet werden, dass nur die Komplexe mit in die Korrelation einbezogen werden können, deren prozentuale Abweichung von dem ideal Verzerrungspfad kleiner als 10 % ist (vgl. Abschnitt 4.1). Von den vorgestellten Ligandsystemen können deshalb lediglich die Komplexe mit naphthalidenbasierenden und salicylidenbasierenden Liganden berücksichtigt werden. Die Komplexe mit dem Bis(sulfonamid)-liganden weisen zum einen nur eine geringe Variation bei dieser Verzerrung auf und zum anderen weichen insbesondere $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ und $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ zu sehr von dem Verzerrungspfad zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch-planaren Koordination ab. Neben der axialen kann für diese Korrelation auch die rhombische Nullfeldaufspaltung bzw. die Rhombizität betrachtet werden. Allerdings können diese für die besagten Komplexe nur mittels *ab initio*-Methoden berechnet werden, was bis jetzt nur für einen Teil der Komplexe erfolgte.

In Abbildung 6.2a ist der Zusammenhang zwischen der axialen Nullfeldaufspaltung und der Position auf dem Verzerrungspfad von einer tetraedrischen zu einer quadratisch-planaren Koordination dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der Betrag von D mit größer werdender Ähnlichkeit zu einer quadratisch-planaren Koordination zunimmt. Selbiges ist auch bei der Korrelation des zweiten Parameters für diese Art der Verzerrung (ζ) zu erkennen (Abbildung 6.2b). Die erhaltenen Werte für R^2 betragen 0,74 bzw. 0,62 und weisen auf eine große Streuung hin. Die Betrachtung der Paritätsdiagramme (Abbildungen D.2a und D.2b im Anhang) zeigt jedoch, dass der Fehler für den Großteil der Komplexe bei maximal 10 % liegt. Lediglich für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3) und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ (8) ist der Fehler größer. Die für die linearen Regressionen erhaltenen Konfidenzintervalle liegen dabei im Bereich von 6 bis 12 cm^{-1} für die Korrelation mit $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ sowie zwischen 6 und 13 cm^{-1} für die Korrelation mit dem Winkel zwischen den Ligandenebenen. Somit weisen beide Anpassungen leicht bessere Konfidenzintervalle auf als die Korrelation von D gegen $S(T_d)$ mit $S(T_d) < 5$ (Abbildung 6.1b). Die entsprechenden Prognoseintervalle liegen im Bereich von 16 bis 20 cm^{-1} sowie

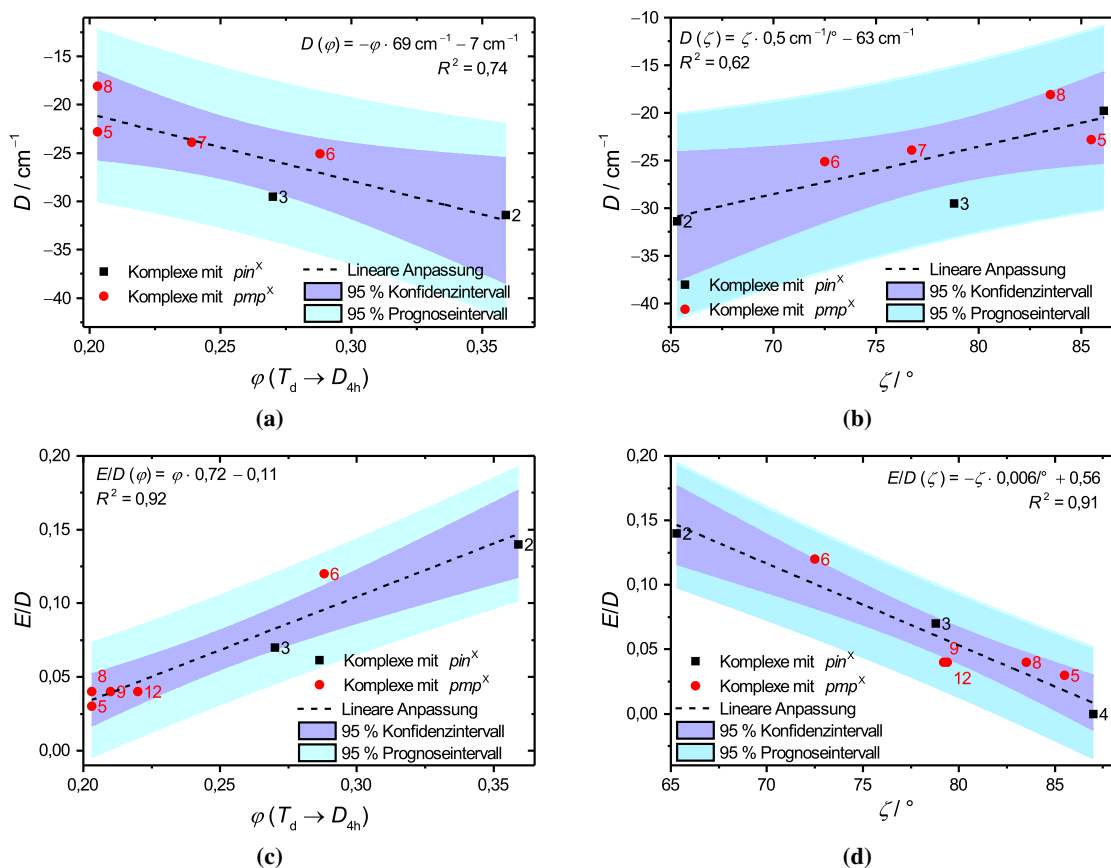


Abbildung 6.2: Korrelation zwischen (a) D und $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$, (b) D und ζ , (c) E/D und $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ sowie (d) E/D und ζ .

zwischen 18 und 22 cm⁻¹. Die Korrelation mit $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ ist somit das bisher beste Vorhersagemodell.

Eine Korrelation mit geringer Streuung der Datenpunkte wird zwischen der Rhombizität mit den Parametern zur Bestimmung dieser Verzerrung beobachtet (Abbildungen 6.2c und 6.2d). Sowohl die Korrelation zwischen E/D und $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$, als auch von E/D und ζ weisen einen linearen Zusammenhang auf. Die lineare Regression der Daten führt zu Bestimmtheitsmaßen R^2 von 0,92 bzw. 0,91. Die Konfidenzintervalle liegen im Bereich von 0,026 bis 0,058 für die Korrelation der Rhombizität gegen die Position auf dem Verzerrungspfad sowie zwischen 0,027 und 0,060 für die lineare Anpassung der Rhombizität gegen den Winkel zwischen den Ligandenebenen. Die Prognoseintervalle liegen zwischen 0,073 und 0,192 sowie zwischen 0,052 und 0,195. Da die Bedingung $0 < E/D < 1/3$ gilt, würde die Nutzung von beiden Korrelationen als Vorhersagemodell einen Großteil des möglichen Parameterbereiches abdecken. Somit eignen sich diese nicht als Prognosemodelle.

Interessanterweise können bei diesen Korrelationen beide Ligandsysteme zusammen betrachtet werden. Änderungen im aromatischen System sowie die Lage der Ketoenamin-Enolimintautomerie scheinen keinen Einfluss darauf auszuüben. Dies kann zum einen dadurch erklärt werden, dass sich die Komplexe trotz der verschiedenen Ligandsysteme in der primären Koordinationsumgebung sehr

ähnlich sind. Des Weiteren wird daraus ersichtlich, dass die Verzerrung der Donorumgebung einen viel größeren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat, als etwaige elektronische Effekte durch Substituenten am Ligandsystem.

Aus dieser Betrachtung kann abgeleitet werden, dass mit einer Änderung der tetraedrischen zu einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung zwar der Absolutwert von D vergrößert werden kann, allerdings geht dies mit einer zunehmenden Rhombizität einher. Die Rhombizität begünstigt das Mischen der Mikros핀zustände und führt zu einer höheren Tunnelwahrscheinlichkeit, was bei SMMs und SIMs jedoch nicht erwünscht ist.^[121] Demzufolge ist diese Art der Verzerrung eher ungeeignet, um die SIM-Eigenschaften zu verbessern.

Elongation

Die größte Variation der magnetischen Eigenschaften innerhalb eines Ligandsystems kann bei den Komplexen mit dem Bis(sulfonamid)-liganden gefunden werden. Dabei variiert die axiale Nullfeldaufspaltung zwischen -32 und -114 cm^{-1} sowie die aus den AC-Messungen erhaltenen Anisotropiebarriere (63 bis 249 cm^{-1}) stark. Unter der Annahme, dass die primäre Koordinationsumgebung des Cobalt(II)-Ions den größten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften ausübt, ist hierbei die Suche nach Unterschieden besonders interessant. In Abschnitt 5.3 wurde dabei schon eine Zunahme des Betrages von D sowie des Wertes von U_{eff} mit Erhöhung der Elongation der tetraedrischen Donorumgebung diskutiert. Es stellt sich jedoch die Frage, ob diese Korrelation auf alle in dieser Arbeit untersuchten Komplexe ausgeweitet werden kann. In Abbildung 6.3a ist D in Abhängigkeit von ε_T aufgetragen. Es zeigt sich ebenfalls eine Zunahme des Absolutwerts der axialen Nullfeldaufspaltung mit zunehmender Elongation. In diesem Fall kann mittels einer linearen Regression ein Bestimmtheitsmaß von $0,94$ gefunden werden, welches eine geringe Streuung der Datenpunkte um die Regressionsgerade zeigt. Die Betrachtung der Konfidenzintervalle, welche zwischen 12 und 28 cm^{-1} liegen, geben dabei einen kleineren Erwartungsbereich an als bei der Korrelation mit dem SHAPE-Parameter $S(T_d)$. Dies bestätigt auch der kleinere Bereich für die Prognoseintervalle (40 bis 47 cm^{-1}), welcher eine weitaus bessere Vorhersage der Werte ermöglicht, als bei Korrelation mit der allgemeinen Verzerrung unter Einbezug aller Datenpunkte. Allerdings zeigt die Betrachtung des Paritätsdiagramms (Abbildung D.4a im Anhang) nur eine schlechte Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten. Weiterhin muss dieses Ergebnis mit Vorsicht betrachtet werden, da in dieser Arbeit nur zwei Komplexe mit $\varepsilon_T > 1,3$ untersucht wurden. Dadurch werden die Verbindungen mit $1,3 > \varepsilon_T > 1,55$ nur ungenügend beschrieben und können bei der linearen Regression zu einer falschen Wichtung führen. Aus diesem Grund wurden die Regressionen nur mit den ε_T -Werten zwischen $1,2$ und $1,3$ wiederholt (Abbildung D.3a im Anhang). Bei dieser Anpassung ist jedoch ein Ausreißer zu erkennen, bei dem es sich um $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ handelt und welcher auch im Paritätsdiagramm zu finden ist (Abbildung D.3b im Anhang). Die Anpassung der vom Ausreißer bereinigten Daten (Abbildung 6.3b) führt zu einer geringen Streuung mit $R^2 = 0,88$. Außerdem ist der Erwartungsbereich (3 bis 7 cm^{-1}) viel kleiner als unter Einbezug aller Verbindungen. Die Prognoseintervalle liegen zwischen 11 und 12 cm^{-1} , wodurch diese Korrelation das beste Vorhersagemodell darstellt.

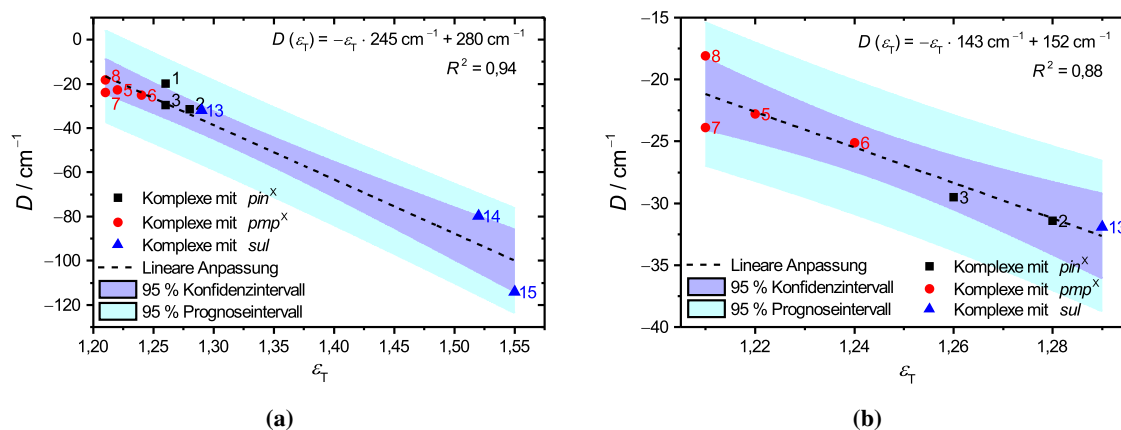


Abbildung 6.3: Auftragungen der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen die Elongation ε_T der Donorumgebung für (a) alle in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe und (b) Komplexe mit $\varepsilon_T < 1,3$ ohne Einbezug des Ausreißers (siehe Text).

Das Paritätsdiagramm (Abbildung D.4b im Anhang) zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten, welche zum Großteil um maximal 10 % voneinander abweichen. Bei zwei Werten beträgt die Abweichung bis zu 15 %. Ursache hierfür kann der Einfluss von anderen Verzerrungen, wie der bereits beschriebenen Verdrehung der Ligandenebenen hin zu einer quadratisch planaren Koordination. Im Vergleich zu dieser Verzerrung nimmt bei der Elongation jedoch nicht die Rhombizität zu (Abbildung D.6 im Anhang).

Zusammenhang zwischen ε_T , ζ und $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$

Da sowohl die Vergrößerung von ε_T , als auch von $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ bzw. die Verkleinerung von ζ zu einer Erhöhung der axialen Nullfeldaufspaltung führen, stellt sich die Frage, ob die eine Art der Verzerrung die andere bedingt. Die Darstellungen von ε_T in Abhängigkeit von $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ bzw. ζ sind in Abbildung 6.4 zu sehen. Bei ersterer kann dabei ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Parametern beobachtet werden, bei welchem die Streuung der Werte moderat ist ($R^2 = 0,83$). Des Weiteren zeigt das Paritätsdiagramm (Abbildung D.5 im Anhang) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Werten. Dieser Zusammenhang wird jedoch erwartungsgemäß nicht durch die Korrelation von ε_T mit ζ bestätigt, bei welcher kein linearer Zusammenhang erkennbar ist. Daraus kann geschlossen werden, dass in dem Parameter $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ zum Teil schon die Elongation mit berücksichtigt wird. Erwartungsgemäß besteht auch zwischen $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ und ζ ein linearer Zusammenhang (vgl. Abbildung D.7 im Anhang).

6.2.2 Substituenteneinflüsse

Insgesamt gelang es im Rahmen dieser Arbeit fünf isostrukturelle Komplexe zu synthetisieren: $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$. Die Verbindungen weisen zum einen Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Effekten und zum anderen auch unterschiedliche aromatische Systeme auf. Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt vorge-

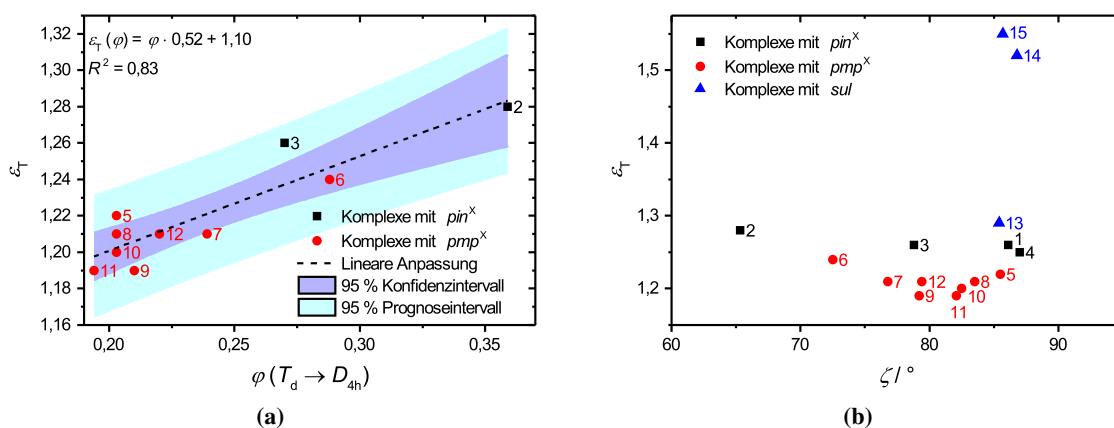


Abbildung 6.4: Darstellung von ε_T in Abhängigkeit von (a) $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ und (b) ζ .

stellten Korrelationen ist die primäre Koordinationsumgebung der Cobalt(II)-Ionen bei den isostrukturellen Verbindungen nahezu identisch. Bei den Komplexen mit salicylidenbasierenden Liganden variiert ζ um maximal 3° , was nur geringfügige Unterschiede verursachen sollte. Demzufolge eignen sich diese Komplexe ideal, um den elektronischen Einfluss der Substituenten zu untersuchen. Der Wert für ζ ist bei $[\text{Co}(pin^{NO_2})_2]$ um ca. 9° größer im Vergleich zu den Komplexen mit salicylidenbasierenden Liganden. Dies lässt in Anbetracht der bisherigen Zusammenhänge zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften zunächst auf einen niedrigeren Absolutwert für D , aber auch auf eine geringere Rhombizität schließen. Des Weiteren sind die Co–N-Bindungslängen bei $[\text{Co}(pin^{NO_2})_2]$ länger (202,1 pm), als bei den Komplexen mit salicylidenbasierenden Liganden (199,8 bis 200,6 pm), die Co–O-Bindungslängen hingegen bei $[\text{Co}(pin^{NO_2})_2]$ kürzer (188,3 pm) als bei den anderen isostrukturellen Verbindungen (189,1 bis 190,8 pm). Die intermolekularen Wechselwirkungen und somit auch die Packungen sind, wie für isostrukturellen Komplexen zu erwarten ist, identisch. Daher kann festgehalten werden, dass die Koordinationsumgebungen der Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden nahezu identisch sind, $[\text{Co}(pin^{NO_2})_2]$ jedoch leicht von diesen abweicht.

Aufgrund der nahezu identischen Struktur ist zu erwarten, dass auch die magnetischen Eigenschaften vergleichbar sind. Die Annahme kann zumindest für die Parameter, welche aus den DC-Messungen erhalten wurden, bestätigt werden. Alle Komplexe weisen zudem schwache antiferromagnetische intermolekulare Wechselwirkungen auf, welche auf die im Vergleich zu den nicht isostrukturellen Komplexen kurzen Co...Co-Abstände sowie die $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zurückgeführt werden können. Allerdings unterscheidet sich das magnetischen Verhalten bei den Messungen mit einem alternierenden Magnetfeld. Als einzige Vertreter dieser Gruppe zeigen die beiden Komplexe mit einem Nitrosubstituenten ein langsames Relaxieren der Magnetisierung auch ohne externes Magnetfeld. Damit sind diese Verbindungen die ersten tetraedrischen Co(II)-SIMs mit einer heteronuklearen Donorumgebung, bei denen ein derartiges Verhalten zu beobachten ist. Des Weiteren unterscheiden sich $[\text{Co}(pin^{NO_2})_2]$ und $[\text{Co}(pmp^{NO_2})_2]$ in der Abhängigkeit der Relaxationsprozesse von einem externen Magnetfeld. $[\text{Co}(pmp^{NO_2})_2]$ zeigt ohne externes Magnetfeld eine sehr schnelle Tunnelfrequenz ν_{QTM} , welche mit zunehmenden Stärke des externen Magnetfeldes abnimmt. Für

Tabelle 6.1: Substituentenparameter σ für *para*-substituierte Benzoesäuren.^[123]

Substituent	–CH ₃	–Br	–Cl	–NO ₂
σ_{para}	–0,170	0,232	0,227	0,778

[Co(*pin*^{NO₂})₂] kann hingegen keinerlei Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom externen Magnetfeld beobachtet werden. Da die Donorumgebung des Cobalt(II)-Ions in [Co(*pmp*^{NO₂})₂] mit denen der anderen isostrukturellen Verbindungen mit salicylidenbasierenden Liganden nahezu identisch ist, muss der Unterschied im magnetischen Verhalten auf den Nitrosubstituenten zurückgeführt werden. Um einen Eindruck über die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der Substituenten zu bekommen, können die Substituentenparameter σ betrachtet werden (Tabelle 6.1). Diese gehen auf die HAMMETT-Gleichung zurück.^[122,123] Sie stellen ein Maß für den polaren Effekt eines Substituenten dar und beruhen auf der Deprotonierung von verschiedenartig substituierten Benzoesäuren.^[122] Positive Substituentenparameter stehen dabei für eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Seite der deprotonierten Säure durch elektronenziehende Effekte. Auch wenn die untersuchten Systeme anders geartet sind, können die Parameter als Anhaltspunkt genommen werden. Bei einem Vergleich der Parameter ist zu erkennen, dass die Nitrogruppe einen deutlich positiveren Wert als alle anderen Substituenten aufweist und somit eine deutlich stärkere elektronenziehende Wirkung hat, welche auf den starken –M-Effekt zurückzuführen ist. Dies kann zu einer anderen Ladungsverteilung zwischen den Donoratomen führen und somit auch die magnetischen Eigenschaften beeinflussen kann.

Bei [Co(*pin*^{NO₂})₂] weicht der Winkel zwischen den Ligandenebenen um gerade mal 3° von den idealen 90° ab. Dadurch ist die Rhombizität viel geringer (vgl. Abschnitt 6.2.1), womit weitere Tunnelprozesse unterdrückt werden können.^[111] Das kann die Unabhängigkeit der Relaxationszeiten vom äußeren Magnetfeld für Verbindung [Co(*pin*^{NO₂})₂] im Vergleich zu Komplex [Co(*pmp*^{NO₂})₂] erklären.

6.2.3 Ladung der Donoratome und Symmetrie der Donorumgebung

Durch die bereits diskutierten Substituenteneinflüsse wird die Ladung am Stickstoffatom erhöht, was eine gleichmäßigere Verteilung der Ladung zwischen den Donoratomen zur Folge hat. Daraus kann die Frage abgeleitet werden, ob gleich geladene Donoratome zu einem besseren magnetischen Verhalten führen. Aus diesem Grund lohnt sich erneut die Betrachtung der Komplexe mit *sul*^{2–}, insbesondere von [Co(*sul*)(*trim*)] und [Co(*sul*)₂]^{2–}. Obwohl bei diesen Verbindungen die Elongation (1,52 respektive 1,55) und der Winkel zwischen den Ligandenebenen (87° bzw. 86°) nahezu identisch sind, unterscheidet sich die axiale Nullfeldaufspaltung zwischen den beiden Komplexen um 35 cm^{–1}. Diese höhere Nullfeldaufspaltung bei [Co(*sul*)₂]^{2–} führt auch zu besseren SIM-Eigenschaften. Zum einen zeigt dieser Komplex als einziger der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ein Hystereseverhalten der Magnetisierung über 2 K und zum anderen auch die größte Anisotropiebarriere sowie die höchste Temperatur, bei der die langsame Relaxierung der Magnetisierung beobachtet

werden kann. Ein erneuter Vergleich der Donorumgebungen der beiden erwähnten Verbindungen zeigt die bereits diskutierten Unterschiede in der Symmetrie. Während bei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ die N–Co-Bindungslängen nahezu gleich sind, variieren sie bei $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ um bis zu 10 pm. Ursache hierfür sind unterschiedlich geladene Donoratome. Bei $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ ist jedes koordinierende Stickstoffatom negativ geladen, während bei $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ nur zwei eine negative Ladung aufweisen. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass Verbindungen mit einer gleichmäßigen Ladungsverteilung zwischen den Donoratomen bessere magnetische Eigenschaften aufweisen. Jedoch ist eine an zwei Beispielen gefundene Beziehung immer mit Vorsicht zu betrachten, weswegen hierfür eine Studie einer größeren Anzahl an Verbindungen notwendig ist.

6.3 Anwendung der Korrelationen auf literaturbekannte Komplexe

Für die in den vorangehenden Abschnitt gefunden Korrelationen wurde nur eine kleine Anzahl an Verbindungen untersucht, die zudem eine sehr ähnliche Donorumgebung aufweisen. Zur Überprüfung der allgemeinen Gültigkeit der gefundenen Beziehungen wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, um alle bis dato bekannten (pseudo)-tetraedrische Cobalt(II)-Komplexe, die eine langsame Relaxation der Magnetisierung zeigen, zu finden. Das Ergebnis dieser Recherche ist in den Tabelle D.2 und D.3 im Anhang zusammengefasst. Der Vergleich mit Tabelle 2.1 in Abschnitt 2.2.2 zeigt, dass die Anzahl derartiger Verbindungen in den letzten Jahren rapide gestiegen ist.

Die literaturbekannten Komplexe können zunächst in zwei große Gruppen unterteilt werden: Komplexe mit homonuklearer und mit heteronuklearer Koordinationsumgebung. Die Donoratome der ersten Gruppe sind dabei entweder Stickstoffatome oder Atome aus der Gruppe der Chalkogene und tragen alle eine negative Ladung. Nahezu alle Vertreter dieser Gruppe weisen eine negative axiale Nullfeldaufspaltung auf und neun Verbindungen sogar SIM-Eigenschaften ohne ein externes Magnetfeld. Die beiden Komplexe mit vier Thiocyanatliganden zeigen jedoch eine geringe positive Nullfeldaufspaltung. Im Gegensatz zur ersten Gruppe sind bei der zweiten nur zwei Donoratome negativ geladen. Die einzige Ausnahme bildet hierbei der Komplex mit der $[\text{N}_3\text{Cl}]$ -Donorumgebung, bei welchem nur ein Donoratom eine negative Ladung trägt. Des Weiteren kann die zweite Gruppe nochmals unterteilt werden, wobei die größte Untergruppe jeweils zwei Donoren aus der Stickstoffgruppe und zwei (Pseudo-)Halogene als Donoratome aufweist. Die axiale Nullfeldaufspaltung der Verbindungen kann dabei sowohl positiv, als auch negativ sein. Insbesondere Verbindungen mit schwereren Halogenen als Donoratome zeigen einen positiven Wert für D . Eine weitere Untergruppe weist sowohl zwei Stickstoffatome, als auch zwei Sauerstoffatome als Donoren sowie einen negativen D -Wert auf. Die letzte Untergruppe hat neben zwei Schwefelatomen zwei Halogene als Donorfunktion. Die axiale Nullfeldaufspaltung ist dabei bei einem Komplex positiv und bei den anderen beiden negativ.

Für die Überprüfung der Korrelationen zwischen den strukturellen und magnetischen Eigenschaften wurde für alle Verbindungen sowohl $S(T_d)$ und $\phi(T_d \rightarrow D_{4h})$, als auch ε_T berechnet und in Tabelle D.3 im Anhang angegeben. Das Messen des Winkels zwischen den Ligandenebenen war

indes nicht möglich, da der Großteil der Verbindungen entweder nur einen oder keinen Chelatliganden aufweist. Beim Vergleich der D -Werte ist außerdem zu beachten, dass diese durch verschiedene Methoden und Messungen erhalten werden können. Neben der Analyse von Magnetisierungs- und/oder Suszeptibilitätsmessungen ist beispielsweise auch die Nutzung von Hochfeld-ESR-Spektroskopie möglich. Dies kann zu gewissen Abweichungen führen. Des Weiteren wurde bereits in Abschnitt 6.1 gezeigt, dass allein durch die Nutzung von verschiedenen Programmen unterschiedliche Parametersets erhalten werden können. Die Verbindungen 16, 18 und 19 (vgl. Tabellen D.2 und D.3 im Anhang) konnten nicht in den Korrelationen berücksichtigt werden. Die Auswertungen der magnetischen Daten dieser Komplexe entspricht nicht dem Modell, welches bei den anderen Verbindungen Anwendung fand. Bei diesen Auswertungen wurde auf einen anisotropen g -Wert verzichtet. Dies kann dazu führen, dass die Anisotropie des g -Wertes zum Teil durch eine höhere Nullfeldaufspaltung kompensiert wird und die im Folgenden vorgestellten Korrelationen verfälschen würde.

Die in der Literatur beschriebenen Cobalt(II)-Verbindungen mit SIM-Eigenschaften weisen, wie bereits beschrieben, eine große Variation der Donorumgebung auf. Da unterschiedliche Donoratome einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben,^[61,124] ist ein Vergleich aller literaturbekannten Komplexe nicht zielführend. Für die Überprüfung der in dieser Arbeit gefundenen Korrelationen werden deshalb zum einen die Verbindungen mit vier Schwefelatomen als Donoren und zum anderen Komplexe mit Donoratomen aus der zweiten Periode herangezogen, die eine negative axiale Nullfeldaufspaltung aufweisen.

Ähnlichkeit zu einem idealen Tetraeder

Ein allgemeiner Eindruck über den Einfluss der Verzerrung auf die magnetischen Eigenschaften wird durch die Korrelation der axialen Nullfeldaufspaltung mit dem SHAPE-Parameter für die Ähnlichkeit mit einem Tetraeder erhalten. In Abbildung 6.5 sind die D -Werte in Abhängigkeit von $S(T_d)$ für die Komplexe mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung und die Verbindungen mit Donoratomen aus der zweiten Periode dargestellt. Dabei ist für beide Korrelationen unter bestimmten Annahmen eine lineare Regression möglich. Bei den Komplexen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung weicht Verbindung 48 signifikant von dem allgemeinen Trend ab (rot markierter Datenpunkt in Abbildung 6.8a). Aus diesem Grund wurde der Komplex nicht für die lineare Regression berücksichtigt. Die Ursache hierfür wird entweder in dem Vorhandensein einer anders gearteten Verzerrung, die nicht weiter quantifiziert wurde, oder in einem Messfehler vermutet. Letzteres ist jedoch eher auszuschließen, da die in dem Artikel vorgestellten experimentellen Werte gut mit den mittel *ab initio*-Methoden berechneten Werte übereinstimmen.^[125] Des Weiteren weicht Verbindung 48 auch von den in den folgenden Abschnitten vorgestellten Korrelationen vom allgemeinen Trend ab. Ohne Berücksichtigung dieser Verbindung ergibt sich für die Komplexe mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung eine lineare Korrelation mit einem sehr guten Bestimmtheitsmaß von 0,92. Die erhaltenen Konfidenzintervalle liegen im Bereich von 20 bis 35 cm^{-1} und bestätigen den linearen Zusammenhang. Die Betrachtung der Prognoseintervalle (43 bis 53 cm^{-1}) zeigt jedoch, dass die Verwendung der Korrelation als Vorhersagemodell einen großen Fehler aufweisen würde. Weiterhin ist in dem Paritätsdiagramm (Abbildung D.9a) zu sehen,

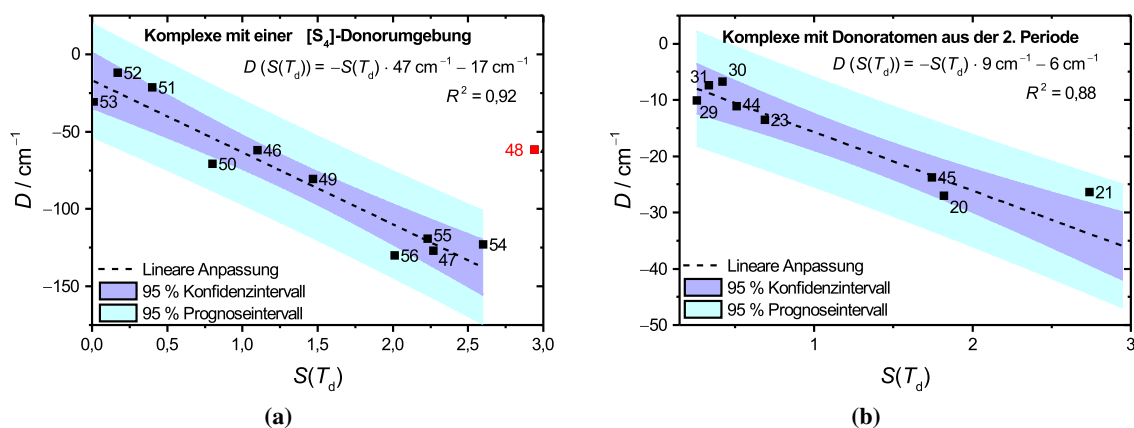


Abbildung 6.5: Auftragung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von $S(T_d)$ für literaturbekannte Cobalt(II)-SIMs mit (a) einer $[S_4]$ -Donorumgebung und (b) Donoratomen aus der zweiten Periode mit $S(T_d) < 3$. Verbindung 48 wurde nicht in die Regression mit einbezogen (siehe Text).

dass vor allem bei niedrigen Absolutwerten für D große Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten auftreten.

Für die Komplexe mit Donoratomen aus der zweiten Periode ist ein ähnlicher Zusammenhang zu erkennen, wie bei den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Bei der Betrachtung aller Komplexe ist der Bereich $S(T_d) < 3$ gut beschrieben, allerdings gibt es nur zwei Beispiele mit $S(T_d) > 3$ (siehe Abbildung D.8a im Anhang), die zudem noch mit Werten für $S(T_d)$ von 6,3 und 10,6 weit auseinander liegen und keine eindeutige Beschreibung dieses Bereiches zulassen. Aus diesem Grund wurde die Anpassung unter der Bedingung $S(T_d) < 3$ wiederholt. Die lineare Regression führt zu einem Bestimmtheitsmaß von 0,88. Die Erwartungsbereiche (6 bis 12 cm^{-1}) sind kleiner als bei den Verbindungen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung und die Prognoseintervalle liegen zwischen 19 und 22 cm^{-1} , wodurch für diese Verbindungen ein besseres Vorhersagemodell möglich ist. Das Paritätsdiagramm (Abbildung D.9b im Anhang) zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten für die axiale Nullfeldaufspaltung. Trotzdem weist der Großteil der Verbindungen Abweichungen von über 10% auf.

Die Korrelation der Komplexe mit Donoratomen aus der zweiten Periode kann mit den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen erweitert werden (Abbildung 6.6). Dabei ist wieder zu beobachten, dass bei Betrachtung aller Verbindungen eine lineare Regression den Trend nur sehr schlecht wiedergibt. Der erhaltene R^2 -Wert beträgt lediglich $0,58$. Zudem werden sehr breite Konfidenz- (19 bis 62 cm^{-1}) und Prognoseintervalle (89 bis 107 cm^{-1}) erhalten. Werden lediglich die Verbindungen mit $S(T_d) < 5$ berücksichtigt, wird eine bessere Korrelation beobachtet. Das Bestimmtheitsmaß beträgt nun $0,78$. Die erhaltenen Konfidenzintervalle liegen zwischen 4 und 11 cm^{-1} , die Prognoseintervalle zwischen 18 und 21 cm^{-1} . Insgesamt kann durch die zusätzliche Betrachtung der in dieser Arbeit präsentierten Verbindungen somit eine etwas bessere Beschreibung des Zusammenhanges erreicht werden.

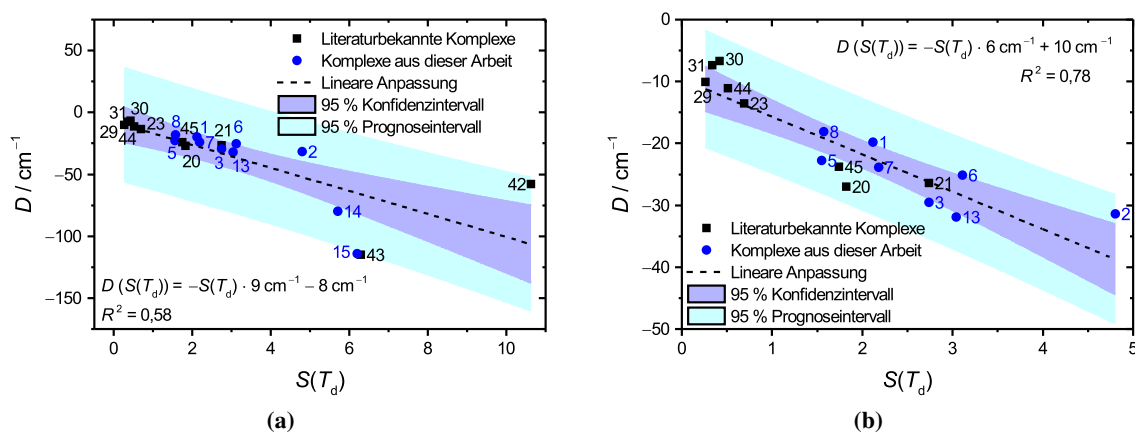


Abbildung 6.6: Auftragung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von $S(T_d)$ für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode (a) unter Einbezug aller Komplexe und (b) für Verbindungen mit $S(T_d) < 5$.

Die Verbindungen, die einen Wert für $S(T_d)$ größer 5 aufweisen (14, 15, 42 und 43), haben alle eine homonukleare Koordinationsumgebung. Allerdings sind 15 und 42 anionische Komplexe, wohingegen 14 und 43 Neutralkomplexe sind. Auffällig ist auch, dass insbesondere die Verbindungen 15 und 42 von dem allgemeinen Trend abweichen. Als ein einfacher Ansatz wurde die axiale Nullfeldaufspaltung der anionischen Komplexe durch deren Ladung geteilt und die lineare Regression wiederholt (Abbildung 6.7). Das erhaltene Bestimmtheitsmaß (0,74) hat sich im Vergleich zu der vorherigen Anpassung unter Berücksichtigung aller Verbindungen (0,58) signifikant verbessert. Dies ist auch in der Breite der Konfidenz- (9 bis 30 cm^{-1}) und Prognoseintervalle (42 bis 51 cm^{-1}) ersichtlich. Die Betrachtung des Paritätsdiagramms (Abbildung D.11 im Anhang) zeigt jedoch, dass insbesondere die Verbindungen 14 und 42 eine große Diskrepanz zwischen dem gemessenen (D_{exp}) und den mittels der Regressionsgleichung berechneten Wert (D_{ber}) für die axiale Nullfeldaufspaltung aufweisen. Dies kann zum einen daran liegen, dass $S(T_d)$ nur die Ähnlichkeit zu einem idealen Tetraeder widerspiegelt und keine konkrete Verzerrung berücksichtigt und zum anderen, dass der verwendete Ansatz sehr einfach gehalten ist.

Für alle hier verglichenen Verbindungen kann die generelle Aussage getroffen werden, dass eine höhere Verzerrung zu größeren Absolutwerten für D führen. Die Regression führt dabei insbesondere für die Verbindungen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung zu einem relativ breiten Erwartungsbereich. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass bei diesen Komplexen auch ein größerer Bereich für D beschrieben wird. Zur Analyse der verschiedenen Verzerrungsarten wird im Folgenden der Einfluss der Elongation und der Verzerrung der Donorumgebung hin zu einer quadratisch-planaren Koordination untersucht.

Verzerrung der Donorumgebung zur quadratisch-planaren Koordination

Eine erste Untersuchung der Auswirkungen dieser Art der Verzerrung wurde bereits von FATAFTAH *et al.* publiziert.^[111] Die Arbeitsgruppe beschreibt dabei Systeme mit einer $[S_4]$ -Koordinationsumge-

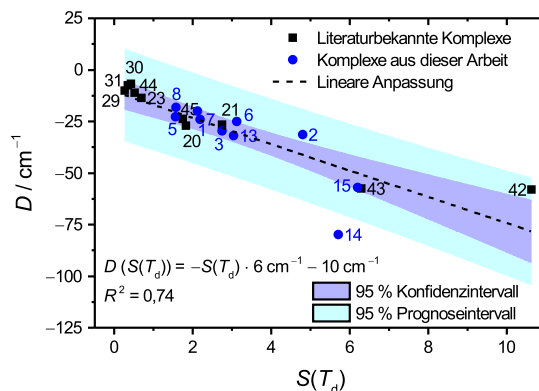


Abbildung 6.7: Auftragung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von $S(T_d)$ für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode unter Berücksichtigung der Ladung.

bung und findet eine Korrelation zwischen der Rhombizität und ζ , bei der die Rhombizität mit kleiner werdendem ζ zunimmt. Ein ähnlicher Zusammenhang wird auch bei den in dieser Arbeit vorgestellten Komplexen gefunden. Des Weiteren wird in der Publikation ein Zusammenhang zwischen der Tunnelfrequenz ν_{QTM} aus den Wechselfeldmessungen und dem Winkel zwischen den Ligandenebenen beschrieben. Kleinere Werte für ζ führen dabei zu größeren Tunnelfrequenzen.

Die Überprüfung der Allgemeingültigkeit dieser Aussage mit weiteren literaturbekannten Verbindungen gestaltet sich indes schwierig, da nur für wenige Komplexe die rhombische Nullfeldaufspaltung bzw. die Rhombizität angegeben wird. Außerdem weisen viele Verbindungen keine Chelatliganden auf, weswegen ζ bei diesen nicht definiert ist. Allerdings kann der Zusammenhang zwischen der axialen Nullfeldaufspaltung und dem mittels SHAPE erhaltene Parameter $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ überprüft werden. Die Darstellungen von D in Abhängigkeit von $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ sind in der Abbildung 6.8a für die Verbindungen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung und 6.8b für die Komplexe mit Donoratomen aus der zweiten Periode zu finden. Dabei wurden nur Verbindungen berücksichtigt, deren Abweichung vom idealen Übergangspfad zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch-planaren Koordination (Δ) kleiner 10 ist (vgl. Abschnitt 4.1 und Tabelle D.3 im Anhang). Bei beiden Gruppen ist eine deutliche Zunahme der absoluten axialen Nullfeldaufspaltung mit steigender Verzerrung zu einer quadratisch-planaren Koordination erkennbar. Für beide Korrelationen wurde daher eine lineare Regression durchgeführt, die zu Bestimmtheitsmaßen von 0,87 und 0,91 führen. Die Erwartungsbereiche liegen für die Verbindungen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung zwischen 26 und 55 cm^{-1} , für die Komplexe mit Donoratomen aus der zweiten Periode zwischen 5 und 12 cm^{-1} . Es ist klar erkennbar, dass die lineare Regression für die zweite Gruppe besser mit den Daten übereinstimmt. Dies bestätigt sich auch in den Prognoseintervallen, welche für die erste Gruppe zwischen 86 und 100 cm^{-1} und für die zweite Gruppe im Bereich von 15 bis 19 cm^{-1} liegen. Daher ist für die erste Gruppe diese Korrelation ungeeignet, um Vorhersagen zu treffen. Für die zweite Gruppe ist das Modell besser als die Korrelation von D mit $S(T_d)$. Dies wird auch durch die Paritätsdiagramme (Abbildungen D.12a und D.12b im Anhang) bestätigt. In Anbetracht der Tatsache, dass verschiedene Programme und

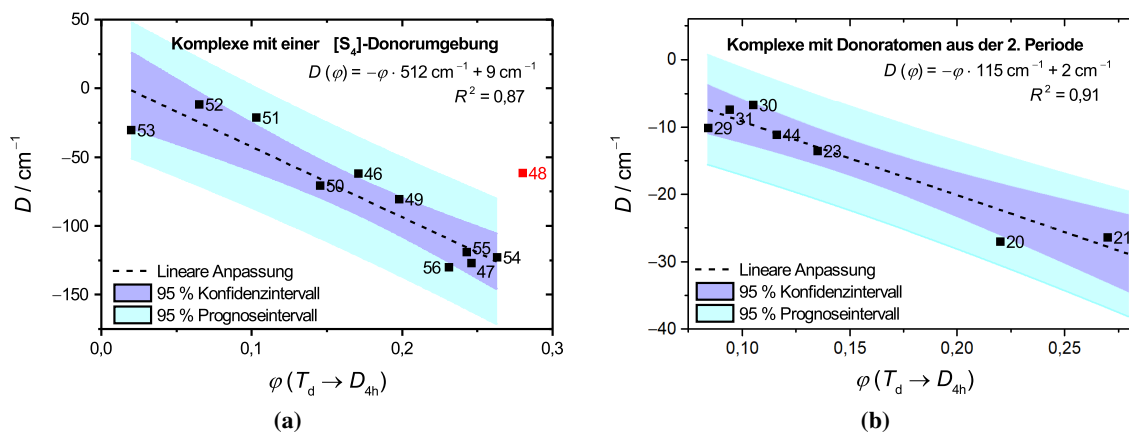


Abbildung 6.8: Darstellung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ für (a) Verbindungen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung und (b) mit Donoratomen aus der zweiten Periode. Verbindung 48 wurde nicht in die Regression mit einbezogen.

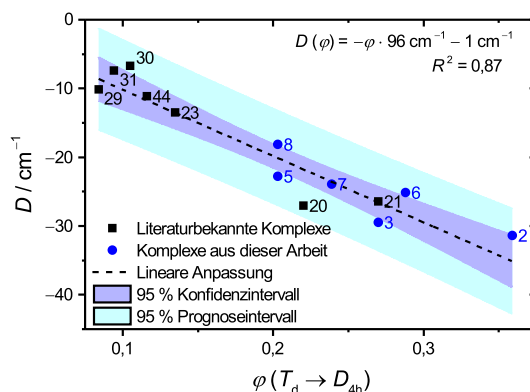


Abbildung 6.9: Darstellung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode.

Messungen zur Bestimmung der D -Werte verwendet wurden, ist dies als gute Übereinstimmung zu werten.

Für die Verbindungen mit Donoratomen aus der zweiten Periode wurde zusätzlich die lineare Regression unter Einbezug der in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe durchgeführt. Das dabei erhaltene Bestimmtheitsmaß (0,87) deutet zwar zunächst auf eine schlechtere Anpassung als bei alleiniger Betrachtung der literaturbekannten Komplexe hin, die erhaltenen Konfidenz- und Prognoseintervalle zeigen jedoch, dass die Regression insgesamt verbessert werden konnte. Erstere liegen im Bereich von 3 bis 7 cm^{-1} , letztere zwischen 14 und 15 cm^{-1} . Daraus wird deutlich, dass die Komplexe aus dieser Arbeit nicht nur sehr gut mit der Literatur übereinstimmen, sondern diese auch noch ergänzen. Die Betrachtung des Paritätsdiagramms (Abbildung D.13 im Anhang) bestätigt die gute Anpassung. Große Abweichungen sind nur bei kleinen Absolutwerten für D erkennbar.

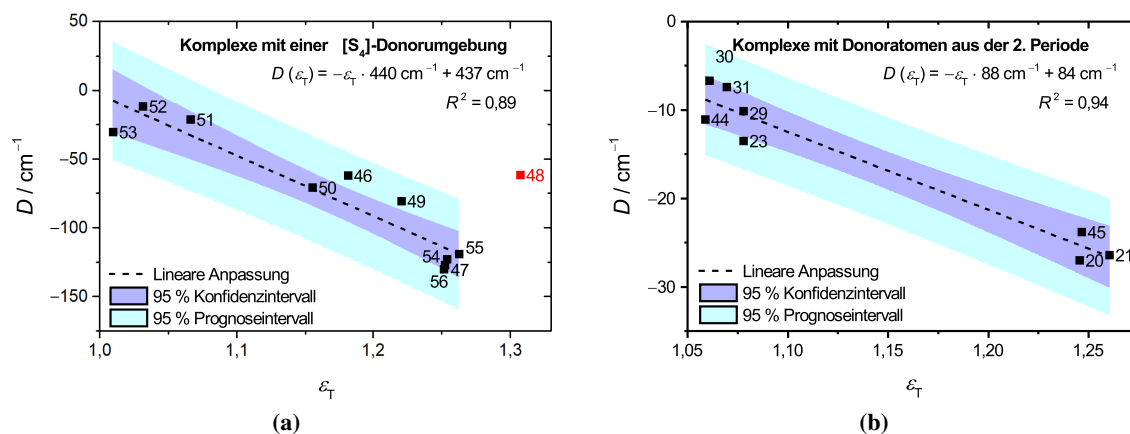


Abbildung 6.10: Auftragung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von ϵ_T für die literaturbekannten Cobalt(II)-SIMs mit (a) einer $[S_4]$ -Donorumgebung und (b) Donoratomen aus der zweiten Periode mit $\epsilon_T < 1,27$. Die Verbindung 48 wurde nicht in die Regressionen mit einbezogen.

Elongation

Als zweiter struktureller Parameter zur Spezifizierung der Verzerrung kann die Elongation der Donorumgebung betrachtet werden. Die Auftragungen der axialen Nullfeldaufspaltung in Abhängigkeit von ϵ_T für die literaturbekannten Komplexe mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung bzw. Donoratomen aus der zweiten Periode sind in der Abbildung 6.10 dargestellt. Dabei ist für beide Komplextypen eine Zunahme des Betrages der axialen Nullfeldaufspaltung zu erkennen. Bei den Komplexen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung wird ein Bestimmtheitsmaß von 0,89 erreicht. Es ist zu beachten, dass der bereits erwähnte Ausreißer nicht in die Regression mit einbezogen wurde. Die erhaltenen Konfidenzintervalle liegen zwischen 23 und 46 cm^{-1} , die Prognoseintervalle zwischen 76 und 86 cm^{-1} . Damit ist die Anpassung leicht besser als die Korrelation der axialen Nullfeldaufspaltung mit der Position auf dem Verzerrungspfad. Das Paritätsdiagramm (Abbildung D.15a im Anhang) bestätigt hierbei diese Aussage. Lediglich bei vier Verbindungen weicht der berechnete Wert für D um maximal 10 % von dem experimentellen ab. Das beste Modell wird allerdings durch die Korrelation von D mit $S(T_d)$ erhalten.

Für die Verbindungen mit Donoratomen aus der zweiten Periode ist derselbe Trend zu erkennen. Allerdings ist unter Einbezug aller bekannter Komplexe nur eine sehr schlechte Anpassung erreichbar (siehe Abbildung D.14a im Anhang). Die Betrachtung des Diagramms zeigt, dass insbesondere der Bereich $\epsilon_T > 1,27$ schlecht beschrieben ist und große Abweichungen aufweist. Aus diesem Grund wurde die Regression unter der Bedingung $\epsilon_T < 1,27$ wiederholt (Abbildung 6.10b). Das Bestimmtheitsmaß für die lineare Regression beträgt 0,94. Die Betrachtung der graphischen Darstellung zeigt jedoch eine Häufung der Werte bei $\epsilon_T = 1$ sowie bei $\epsilon_T = 1,25$. Demzufolge sind zwar diese Punkte gut beschrieben, allerdings fehlt jegliche Information für Komplexe mit $1 < \epsilon_T < 1,25$ und Verbindungen mit $\epsilon_T > 1,25$. Die erhaltenen Erwartungsbereiche liegen zwischen 4 und 7 cm^{-1} , die Prognoseintervalle zwischen 12 und 13 cm^{-1} . Das Paritätsdiagramm (Abbildung D.15b im Anhang)

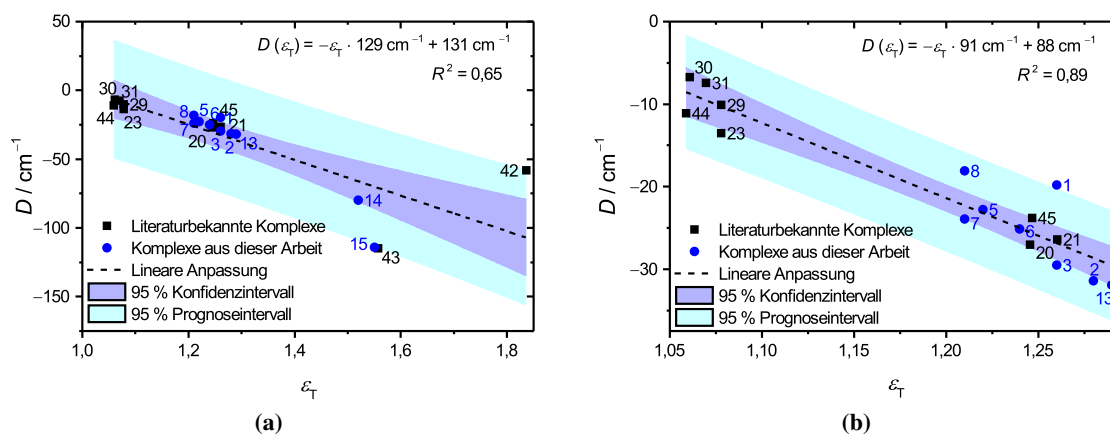


Abbildung 6.11: Auftragung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von ε_T für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode (a) unter Einbezug aller Komplexe und (b) für Verbindungen mit $\varepsilon_T < 1,28$.

zeigt, dass nur bei zwei Verbindungen die Abweichung des berechneten vom experimentellen Wert kleiner als 10 % ist.

Erneut kann die Korrelation der Verbindungen mit Donoratomen aus der zweiten Periode unter zusätzlichem Einbezug der in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe wiederholt werden (Abbildung 6.11a). Unter Einbezug aller Komplexe kann nur eine schlechte Anpassung mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,65 erreicht werden. Wie bei der alleinigen Betrachtung der literaturbekannten Komplexe streuen insbesondere die Verbindungen mit einer hohen Elongation, weshalb die Korrelation unter der Bedingung $\varepsilon_T < 1,28$ wiederholt wurde (Abbildung 6.11b). Die lineare Regression dieses Bereiches führt zu einem Bestimmtheitsmaß von 0,89. Die Konfidenzintervalle liegen im Bereich von 3 bis 6 cm^{-1} und die Prognoseintervalle zwischen 13 und 14 cm^{-1} . Somit kann bei zusätzlicher Betrachtung der in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe eine ähnlich gute Anpassung erhalten werden, wie bei alleiniger Betrachtung der Literatur. Die Ergebnisse reihen sich somit gut in die Literatur ein.

Die Auftragung aller Komplexe mit Donoratomen aus der zweiten Periode zeigt, dass insbesondere die Verbindungen 15 und 43 vom allgemeinen Trend abweichen. Selbiges wurde bereits bei der Korrelation von D mit $S(T_d)$ beobachtet. Da diese Verbindungen die einzigen anionischen Komplexe sind, kann erneut als einfacher Ansatz für eine bessere Anpassung die axiale Nullfeldaufspaltung durch die Ladung zu teilen. Die Korrelation unter derartiger Berücksichtigung der Ladung (Abbildung 6.12) zeigt ein Bestimmtheitsmaß von 0,80. Die Konfidenzintervalle liegen im Bereich von 8 bis 25 cm^{-1} , die Prognoseintervalle zwischen 37 und 44 cm^{-1} . Somit kann insgesamt eine bessere Anpassung erhalten werden. Insbesondere die Komplexe 15 und 43 reihen sich besser in die Anpassung ein, die Verbindungen 14 und 42 weichen jedoch noch immer stark von der Ausgleichsgerade ab. Das wird zusätzlich durch das Paritätsdiagramm bestätigt (Abbildung D.16 im Anhang). Daraus lässt sich ableiten, dass neben der Formalladung der Komplexe noch andere Faktoren die magnetische Anisotropie des Cobalt(II)-Ions beeinflussen.

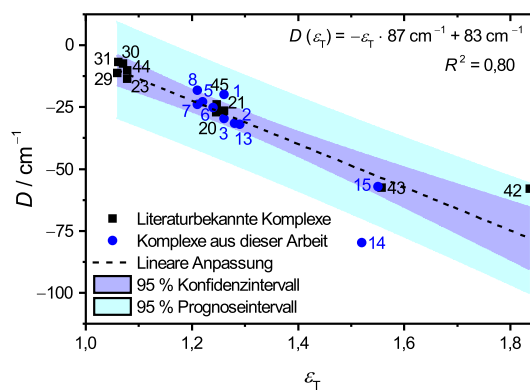


Abbildung 6.12: Auftragung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von ε_T für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode unter Berücksichtigung der Ladung.

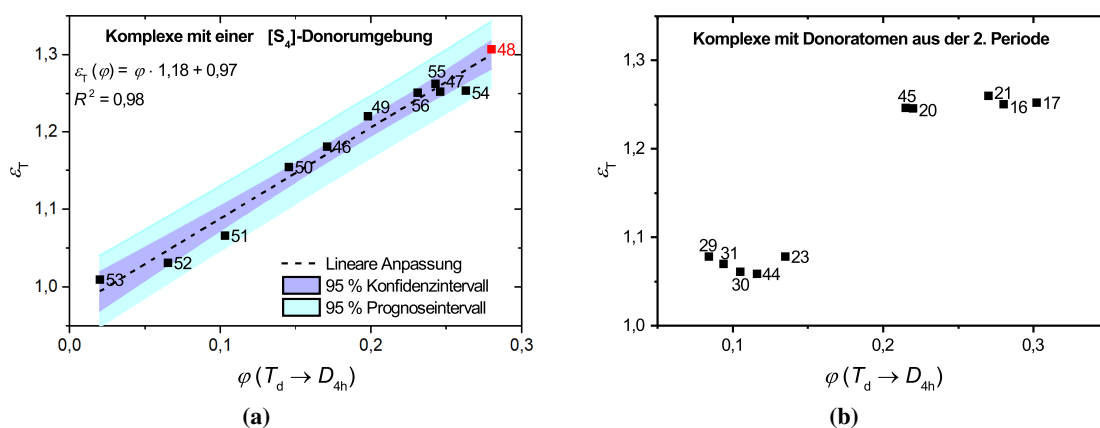


Abbildung 6.13: Darstellung der Elongation in Abhängigkeit von $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ für Verbindungen mit (a) einer $[S_4]$ -Donorumgebung und (b) Donoratomen aus der zweiten Periode.

Zusammenhang zwischen ε_T und $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$

Sowohl die Verzerrung der Donorumgebung hin zu einer quadratisch-planaren Koordination, als auch die Elongation der Donorumgebung führen zu einer Erhöhung des Absolutwertes der axialen Nullfeldaufspaltung. Um Zusammenhänge zwischen den beiden Verzerrungsarten aufzuzeigen, ist in Abbildung 6.13 ε_T in Abhängigkeit von $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ dargestellt. Für die Verbindungen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung ist dabei ein nahezu idealer linearer Zusammenhang erkennbar. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression beträgt dabei 0,98. Allerdings wurde bereits festgestellt, dass die Elongation zum Teil mit in der Position auf dem Verzerrungspfad berücksichtigt wird. Inwiefern das bei diesen Komplexen auch der Fall ist kann nicht überprüft werden, da die Berechnung des Winkels ζ nicht möglich ist. Die Komplexe mit Donoratomen aus der zweiten Periode zeigen keinen derartigen Zusammenhang.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit den magnetischen Eigenschaften von (pseudo)-tetraedrischen Cobalt(II)-Komplexen. Ziel war es, spezifische Faktoren zu identifizieren, die einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften dieser Cobalt(II)-Komplexe haben. Ausgehend von dieser Aufgabenstellung haben sich folgende Arbeitsschwerpunkte ergeben:

- Derivatisierung von Ligandsystemen, um gezielt Substituenteneffekte und sterische Effekte untersuchen zu können.
- Synthese und Kristallisation der entsprechenden Cobalt(II)-Komplexe.
- Umfassende strukturelle und magnetische Untersuchung der erhaltenen Komplexe.
- Untersuchung der auftretenden Relaxationsprozesse.
- Vergleich der magnetischen und strukturellen Eigenschaften und Ableitung von Korrelationen.
- Überprüfung der gefundenen Korrelationen bei den literaturbekannten Komplexen.

Um diese Ziele zu erreichen, erfolgte die Synthese von elf verschiedenen Liganden, welche zu den entsprechenden Cobalt(II)-Komplexen umgesetzt wurden. Schiff-Basen dienten dabei als Ligandsysteme. Diese wurden aus einem Anilinderivat und Salicylaldehyd bzw. 2-Hydroxynaphtaldehyd dargestellt. Zur Untersuchung der elektronischen Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften wurden *para*-substituierte Anilinderivate gewählt. Die Wahl der Substituenten fiel auf Amine, Halogene, Methyl- und Nitrogruppen. Des Weiteren wurden *ortho*-substituierte Anilinderivate gewählt, um sterische Einflüsse auf die primäre Koordinationsumgebung des Cobalt(II)-ions zu realisieren. Die mit diesen Liganden erhaltenen Komplexe weisen alle eine pseudotetraedrische $[N_2O_2]$ -Donorumgebung auf. Zusätzlich erfolgte die strukturelle und magnetische Charakterisierung von drei Komplexen, die von ESEOLA synthetisiert wurden. Diese Verbindungen haben eine pseudotetraedrische $[N_4]$ -Donorumgebung und mindestens einen Bis(sulfonamid)-Liganden. Alle untersuchten Komplexe zeigen ein langsames Relaxieren der Magnetisierung.

Die strukturelle Charakterisierung konzentrierte sich auf die primäre Koordinationssphäre der Cobalt(II)-Ionen. Neben der Berechnung der Ähnlichkeit zu einem idealen Polyeder wurde auch die Position auf dem Verzerrungspfad zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch-planaren Koordination mit dem Programm SHAPE bestimmt. Da diese Parameter nur bedingt Auskunft über die

Art der Verzerrung geben, erfolgte zusätzlich die Definition der Parameter ζ und ε_T . ζ beschreibt den Winkel zwischen den Ligandenebenen und ist ein zusätzliches Maß für die Verzerrung der Koordinationsumgebung hin zu einer quadratisch-planaren Umgebung. ε_T quantifiziert die Verzerrung der Donorumgebung zu einer D_{2d} -Symmetrie und beschreibt somit die Elongation des Tetraeders.

Die magnetische Charakterisierung erfolgte über Messungen am SQUID-Magnetometer sowohl mit konstantem Magnetfeld (DC-Messungen), als auch mit alternierendem Magnetfeld (AC-Messungen). Die Auswertung der DC-Messungen wurde mittels der Programme PHI und DAVE durchgeführt. Alle untersuchten Verbindungen weisen dabei eine negative axiale Nullfeldaufspaltung auf. Dies wurde zusätzlich von BÖHME durch *ab initio*-Berechnungen bestätigt. Neben den herkömmlichen Messungen wurde $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ auch an einem mikro-SQUID vermessen. Diese Messungen weisen das Hystereseverhalten der Verbindung nach, wobei die Hysterekesekurve bei einer Scangeschwindigkeit von $0,14 \text{ T s}^{-1}$ sogar bis 5 K geöffnet ist.

Durch AC-Messungen konnte für alle Verbindungen ein langsames Relaxieren der Magnetisierung mit externen Feldern von 400 und 1000 Oe nachgewiesen werden. Zudem zeigen die nitrosubstituierten Komplexe mit einer $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -Donorumgebung sowie zwei der Verbindungen mit dem Bis(sulfonamid)-Liganden dieses Verhalten auch ohne externes Magnetfeld. Damit konnten in dieser Arbeit erstmalig Cobalt(II)-SIMs mit einer tetraedrischen heteronuklearen Donorumgebung hergestellt werden, die das SIM-Verhalten auch ohne externes Magnetfeld zeigen. Die aus der Analyse der Messdaten erhaltenen Anisotropiebarrieren liegen für die Verbindungen mit einer $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -Donorumgebungen zwischen 37 und 48 cm^{-1} und die maximale Temperatur, bei welcher dies beobachtet werden kann, liegt abhängig vom externen Magnetfeld und der Verbindung zwischen 4,0 und 6,0 K. Die Anisotropiebarriere der nitrosubstituierten Verbindungen unterscheidet sich nicht von denen der anderen Komplexe. Dabei erfolgte die Anpassung an die Arrheniusplots unter Berücksichtigung des Orbach-, des Ramanprozesses und teilweise des Quantentunnelns der Magnetisierung. Bei den Komplexen mit salicylidenbasierenden Liganden konnte zudem eine Abhängigkeit des Ramanprozesses von der Position des Substituenten beobachtet werden. Sofern das verwendete Anilinderivat an *para*-Position substituiert ist, sind die Ramanprozesse bei den entsprechenden Komplexen geringer ausgeprägt.

Da durch die Messungen am MPMS für die Verbindungen mit dem Bis(sulfonamid)-liganden teilweise der Orbachprozess nicht nachgewiesen werden konnte, wurden diese Komplexe nochmals an einem PPMS gemessen. Die maximale Temperatur, bei welcher ein Maximum in der *out-of-phase* Suszeptibilität beobachtet werden kann, variiert dabei zwischen 6,2 und 21 K. Die Anpassung der Arrheniusplots erfolgte unter Berücksichtigung des Raman- und des Orbachprozesses und führte zu Anisotropiebarrieren zwischen 60 und 249 cm^{-1} .

In dieser Arbeit wurden erstmalig die magnetischen und strukturellen Eigenschaften einer größeren Zahl an Cobalt(II)-SIM miteinander korreliert. Die magnetischen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe reihen sich sehr gut in die magnetischen Eigenschaften der literaturbekannten Verbindungen ein und ermöglichten weiterführende Korrelationen. Dabei zeigte sich eine Zunahme des Betrages von D mit Vergrößerung der allgemeinen Verzerrung ($S(T_d)$), sowie

mit Vergrößerung der Elongation. Des Weiteren erfolgte der Nachweis eines linearen Zusammenhangs zwischen der Rhombizität und dem Winkel ζ zwischen den Ligandenebenen. Die gefundenen Abhängigkeiten wurden an literaturbekannten Verbindungen mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung sowie Komplexen mit Donoratomen aus der zweiten Periode überprüft und bestätigt. Durch den Einbezug der Formalladung der Verbindungen mittels eines einfachen Ansatzes konnten auch anionische Komplexe in die Korrelationen mit einbezogen werden. Höhere Formalladungen führen hierbei zu einer größeren magnetischen Anisotropie. Weiterhin konnte durch die Verwendung von nitrosubstituierten Liganden die Ladungsverteilung zwischen den Donoratomen des N,O-Chelatliganden verändert werden, wodurch die SIM-Eigenschaften auch ohne externes Magnetfeld zugänglich sind.

Zusammenfassend können folgende Designkriterien für einen idealen vierfachkoordinierten Cobalt(II)-SIM festgehalten werden:

- Die Donorumgebung sollte eine hohe Elongation aufweisen, d. h. eine große Verzerrung zu einer D_{2d} -Symmetrie.
- Die Verzerrung in Richtung einer quadratisch-planaren Koordination ist möglichst gering zu halten, d. h. $\zeta \approx 90^\circ$.
- Der Unterschied in der Ladung der Donoratome sollte klein sein.
- Die Formalladung des Komplexes sollte groß sein.

Zukünftige Arbeiten sollten die gefundenen Trends weiter untersuchen. Der Schwerpunkt sollte dabei auf der Synthese von Cobalt(II)-Komplexen liegen, die eine Verzerrung hin zu einer D_{2d} -Symmetrie aufweisen. Dadurch kann die axiale Nullfeldaufspaltung vergrößert werden, ohne die Rhombizität zu erhöhen. Unter der Bedingung $U_{\text{eff}} = 2|D|$ sollte sich das direkt auf die Anisotropiebarriere auswirken.

Interessant wäre es außerdem, den Extremfall dieser Verzerrung zu untersuchen: Cobalt(II)-Verbindungen mit linear koordinierten Donoratomen. Erste derartige Beispiele wurden bereits publiziert und zeigen herausragende magnetische Eigenschaften.^[120] Das SIM-Verhalten konnte mit Frequenzen bis 10 000 Hz bei Temperaturen bis zu 50 K nachgewiesen werden. Außerdem zeigen die Verbindungen Hystereseverhalten bis zu 9,5 K. Diese Verbindungen weisen jedoch eine heteronukleare Donorumgebung auf. Für die weitere Untersuchung des in dieser Arbeit gefundenen Zusammenhangs, dass eine Donorumgebung mit höherer Symmetrie zu besseren SIM-Eigenschaften führt, wäre die Betrachtung von Komplexen mit einer homonuklearen Donorumgebung sinnvoll. Beispiele hierfür sind bereits in der Literatur zu finden, allerdings steht die Untersuchung der langsamen Relaxation der Magnetisierung noch aus.^[126,127]

Ein weiterer Schwerpunkt ist auf die Gleichverteilung der Ladungen zwischen den Donoratomen zu legen. Dies kann beispielsweise erreicht werden, indem alle koordinierenden Atome eine negative Ladung aufweisen. Im Zusammenhang damit kann auch der Einfluss der Formalladung der Komplexe auf die Nullfeldaufspaltung weiterführend analysiert werden. Eine weitere Variante stellt eine mesomeriebasierte Verteilung der Ladung auf zwei Donoratome dar. Mögliche Liganden für letzteres wären Amidinate. Dadurch könnte zudem der Einfluss der Gesamtladung untersucht werden.

8.1 Allgemeine Hinweise

Die im Handel erworbenen Chemikalien wiesen die Reinheit „zur Synthese“ auf und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wiesen technische Qualität auf. Vor Verwendung erfolgte eine destillative Aufreinigung.

8.2 Geräteparameter

NMR-Spektroskopie Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen wurden an einem Spektrometer des Typs AVANCE 400 bzw. AVANCE III 600 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemische Verschiebung der erhaltenen Spektren ist auf Tetramethylsilan bezogen.

IR-Spektroskopie Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgten an einem FT-Infrarotspektrometer des Typs Vertex 70 mit einer Specac Golden-Gate-ATR-Brücke zur Messung von Reinsubstanzen der Firma Bruker.

Massenspektrometrie Die DEI-Massenspektren wurden mit einem MAT95 der Firma Finnigan angefertigt. Micro-ESI-Messungen erfolgten an einem MAT SSQ710 von Finnigan.

Kristallstrukturanalyse Für die kristallographische Strukturbestimmung kam ein Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit einer $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,710\,73\text{ \AA}$ oder $0,710\,69\text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) zum Einsatz. Die Strukturlösungen erfolgten mit SHELXS-97 (G. M. SHELDRICK, Universität Göttingen), Verfeinerungen mit SHELXL-97. Die Strukturgraphiken wurden mit Diamond Version 4.4.1 der Crystal Impact GbR erstellt.

Elementaranalyse Elementaranalysen wurden am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit einem LECO CHNS/932 Analysator bzw. mit einem Elementaranalysator VARIO EL III gemessen.

SQUID-Magnetometrie Die magnetischen Messungen der Komplexe wurden an den gemörser-ten und in Paraffin eingeschmolzenen Kristallen durchgeführt. Dabei kam entweder ein MPMS5-SQUID-Magnetometer oder ein PPMS der Firma Quantum Design zum Einsatz. Die Messungen am PPMS erfolgten dabei durch FEYERHERM am PPMS des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materiali-

en und Energie GmbH. Als Probenhalter dienten Gelatinekapseln. Bei Verbindungen, die an beiden Messgeräten gemessen wurden, erfolgte die Messung an der selben Probe. Die erhaltenen Daten wurden um den Diamagnetismus des Probenhalters und um den diamagnetischen Beitrag des Liganden korrigiert. Die Einzelkristallmessungen erfolgten an einem mikro-SQUID und wurden durch DAMJANOVIĆ und WERNSDORFER in Grenoble durchgeführt.^[116]

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden im Temperaturbereich von 2 bis 300 K mit externen Feldern von 1000 bzw. 2000 Oe aufgenommen, feldabhängige Magnetisierungsmessungen im Temperaturbereich 2 bis 5 K und Feldern von 0 bis 0,1 T. Dynamische Messungen wurden mit einem alternierenden Feld von 1 Oe (MPMS) bzw. 10 Oe (PPMS) bei Frequenzen von 10 bis 1488 Hz (MPMS) sowie 10 bis 10 000 Hz (PPMS) durchgeführt. Die verwendeten Frequenzen beim MPMS waren 10; 13; 17; 22; 28,7; 37,3; 55; 63,2; 82,2; 106,9; 139,1; 181; 235,6; 355; 306,4; 398,9; 518; 674,5; 876,2; 1143,3 und 1488,1 Hz, beim PPMS 10; 12,7; 16,2; 20,7; 26,4; 33,6; 42,8; 54,6; 69,5; 88,6; 112,9; 143,8; 183,3; 233,6; 297,6; 379,3; 483,3; 615,8; 784,8; 1000; 1200; 1341,7; 1500,1; 1677,2; 1875,2; 2096,5; 2344; 2620,8; 2930,2; 3276,1; 3662,9; 4095,3; 4578,8; 5119,4; 5723,7; 6399,5; 7155; 7999,7; 8944,1 und 10 000 Hz. Etwaige magnetische Remanenz wurde durch das Erwärmen der Probe auf 60 K zwischen den Messungen gelöscht.

Thermogravimetrie Für die thermogravimetrische Messungen wurde ein STA409PC Luxx der Firma Netzsch genutzt. Die Messungen erfolgten unter einem konstanten Luftstrom im Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C und einer Heizrate von 5 K min⁻¹. Dabei wurde organische Komponenten zu CO bzw. CO₂ oxidiert. Nach der vollständigen Zersetzung des Liganden liegt Cobalt(II,III)-oxid vor, welches bei ca. 900 °C zu Cobalt(II)-oxid umgewandelt wird.^[4]

8.3 Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden

Ligandsynthese

Die Synthese der Liganden erfolgte durch das Zusammengeben von je einem Äquivalent 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd und einem Äquivalent des entsprechenden Anilinderivats in Methanol bzw. Ethanol. Das Reaktionsgemisch wurde zwischen ein und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die dabei gebildeten Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig Methanol bzw. Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die für den jeweiligen Liganden eingesetzten Edukte, Lösungsmittel und die entsprechenden Ausbeuten sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tabelle 8.1: Eingesetzte Edukte und Lösungsmittel sowie erhaltene Ausbeuten bei der Synthese der naphthalidenbasierenden Liganden.

Ligand	Edukte	Ausbeute
<i>Hpin</i> ^{Me₃}	2-Hydroxy-1-naphthaldehyd	0,59 g; 3,46 mmol
	2,4,6-Trimethylanilin	0,50 mL; 0,52 g; 3,85 mmol
	Methanol	25 mL
<i>Hpin</i> ^{Ph}	2-Hydroxy-1-naphthaldehyd	1,02 g; 5,9 mmol
	2-Aminobiphenyl	1,00 g; 5,9 mmol
	Ethanol	25 mL
<i>Hpin</i> ^{NO₂}	2-Hydroxy-1-naphthaldehyd	2,007 g; 11,66 mmol
	4-Nitroanilin	1,640 g; 11,87 mmol
	Methanol	25 mL

1-[(2,4,6-Trimethylphenylimino)methyl]naphthalen-2-ol (*Hpin*^{Me₃})

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 14,97 (1 H, s, OH), 9,07 (1 H, s, CH), 7,97 (1 H, d, ³J = 8,44 Hz, Ph), 7,89 (1 H, d, ³J = 9,20 Hz, Ph), 7,77 (1 H, d, ³J = 8,89 Hz, Ph), 7,53 (1 H, t, ³J = 7,04 Hz, Ph), 7,37 (1 H, t, ³J = 7,04 Hz, Ph), 7,30 (1 H, d, ³J = 9,12 Hz, Ph), 7,01 (2 H, s, Ph), 2,36 (3 H, s, CH₃), 2,32 (6 H, s, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 169,41; 160,82; 141,34; 137,10; 136,01; 133,17; 130,01; 129,41; 128,32; 127,24; 123,57; 121,76; 118,56; 107,84; 20,83; 18,54 ppm.

MS (DEI): m/z = 289 (100 %, M⁺), 272 (16 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (w), 1609 (s), 1572 (s), 1475 (s), 1424 (m), 1381 (w), 1325 (s), 1248 (m), 1214 (m), 1181 (s), 1164 (s), 1142 (s), 1083 (m), 1033 (m), 1015 (w), 986 (w), 969 (m), 960 (w), 946 (w), 879 (m), 856 (s), 821 (vs), 780 (m), 755 (vs), 733 (s), 709 (m), 679 (w), 638 (m), 611 (w), 593 (m), 582 (m), 574 (m), 532 (m), 521 (m), 506 (w), 466 (m), 430 (m), 419 (m), 380 (w) cm⁻¹.

1-[(2-Phenylphenylimino)methyl]naphthalen-2-ol (*Hpin*^{Ph})

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 14,86 (1 H, s, OH), 9,36 (1 H, s, CH), 8,06 (1 H, d, ³*J* = 8,47 Hz, Ph), 7,77 (1 H, d, ³*J* = 9,17 Hz, Ph), 7,72 (1 H, d, ³*J* = 7,91 Hz, Ph), 7,45 (1 H, m, Ph), 7,07 (1 H, d, ³*J* = 9,15 Hz, Ph) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 168,4; 156,0; 136,3; 131,1; 129,6; 129,4; 128,8; 128,5; 128,1; 127,7; 127,4; 126,7; 123,5; 121,7; 119,0; 118,8; 109,1 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 323 (98 %, [M]⁺), 306 (9 %), 180 (100 %), 152 (80 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058 (vw), 3029 (vw), 1610 (s), 1585 (s), 1538 (s), 1479 (m), 1314 (s), 1298 (s), 1210 (m), 1166 (s), 1153 (s), 1140 (s), 1109 (w), 968 (m), 859 (m), 829 (s), 769 (s), 749 (vs), 731 (s), 714 (vs), 535 (w), 454 (s), 408 (m) cm⁻¹.

1-[(4-Nitrophenylimino)methyl]naphthalen-2-ol (*Hpin*^{NO₂})

¹H-NMR (600 MHz, DMSO): δ = 15,22 (1 H, s, OH), 9,66 (1 H, s, CH), 8,51 (1 H, d, ³*J* = 8,46 Hz, Ph), 8,31 (2 H, d, ³*J* = 8,97 Hz, Ph), 7,96 (1 H, d, ³*J* = 9,24 Hz, Ph), 7,84 (2 H, d, ³*J* = 8,94 Hz, Ph), 7,78 (1 H, d, ³*J* = 7,86 Hz, Ph), 7,56 (1 H, t, ³*J* = 7,59 Hz, Ph), 7,37 (1 H, t, ³*J* = 7,41 Hz, Ph), 6,98 (1 H, d, ³*J* = 9,18 Hz, Ph) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ = 171,95; 156,47; 149,73; 144,71; 138,32; 133,02; 129,10; 128,40; 126,85; 126,31; 125,16; 124,03; 122,21; 121,13; 120,71; 112,32; 109,13 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 291 (100 %, [M - H]^{•+}), 275 (12 %), 245 (33 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3066 (w), 1618 (w), 1577 (m), 1543 (m), 1502 (m), 1487 (m), 1409 (w), 1392 (w), 1331 (m), 1287 (s), 1215 (m), 1178 (m), 1152 (m), 1137 (m), 1117 (m), 1106 (s), 1045 (m), 959 (m), 948 (m), 870 (m), 859 (s), 845 (s), 825 (vs), 779 (m), 759 (vs), 746 (vs), 724 (s), 681 (s), 668 (m), 632 (m), 622 (m), 614 (s), 605 (m), 599 (m), 549 (m), 507 (m), 485 (vs), 430 (s), 406 (s) cm⁻¹.

Komplexsynthese**[Co(*pin*^{Me₃})₂]**

Für die Synthese des Komplexes [Co(*pin*^{Me₃})₂] wurden zwei Äquivalente des Liganden *Hpin*^{Me₃} (0,100 g; 0,309 mmol) mit einem Äquivalent Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O (0,044 g, 0,177 mmol) zusammengegeben und in einem Gemisch aus Dichlormethan (10 mL) und Methanol (10 mL) gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten nach wenigen Tagen Einkristalle aus. Diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 % (0,055 g; 0,076 mmol).

Elementaranalyse (%) für C₄₀H₃₆CoN₂O₂ · 0,65 CH₂Cl₂ (*M* = 690,86 g/mol) berechnet: C, 71,28; H, 5,54; N, 4,05. Gefunden (%): C, 71,02; H, 5,41; N, 4,29.

MS (DEI): *m/z* = 635 (100 %, [M]⁺), 492 (41 %), 346 (77 %), 320 (60 %), 289 (41 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2916 (w), 1615 (m), 1599 (m), 1569 (s), 1532 (vs), 1503 (m), 1479 (m), 1450 (m), 1425 (s), 1388 (vs), 1355 (vs), 1341 (s), 1305 (m), 1259 (w), 1250 (m), 1213 (m), 1183 (s), 1166 (m), 1159 (m), 1143 (s), 1093 (m), 1037 (w), 1016 (w), 985 (m), 955 (w), 946 (w), 887 (w), 863 (m),

853 (m), 829 (vs), 781 (w), 760 (m), 750 (vs), 738 (s), 704 (m), 643 (m), 607 (m), 591 (m), 564 (s), 544 (w), 531 (m), 518 (m), 505 (s), 490 (m), 473 (m), 449 (s), 419 (m), 404 (m) cm^{-1} .

[Co(*pin*^{Ph})₂]

Zwei Äquivalente *Hpin*^{Ph} (0,084 g; 0,260 mmol), ein Äquivalent CoCl₂·6H₂O (0,029 g; 0,122 mmol) und KOH (0,025 g; 0,446 mmol) wurden in einem 50 mL-Rundkolben zusammengegeben, in Ethanol (20 mL) gelöst und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Während des Abkühlens fiel ein roter Feststoff aus, welcher abfiltriert und in einem Gemisch aus Aceton (20 mL) und Methanol (10 mL) gelöst wurde. Durch das langsame Verdunsten der Lösungsmittel kristallisierten Einkristalle aus. Diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 43 % (0,037 g; 0,053 mmol).

Elementaranalyse (%) für C₄₆H₃₂CoN₂O₂ (*M* = 703,69 g/mol) berechnet: C, 78,51; H, 4,58; N, 4,02. Gefunden (%): C, 78,42; H, 4,38; N, 4,03.

MS (DEI): *m/z* = 703 (73 %, [M]⁺), 381 (100 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3078 (w), 3047 (m), 3024 (m), 1614 (s), 1602 (vs), 1583 (m), 1570 (m), 1532 (m), 1498 (s), 1476 (vs), 1457 (vs), 1424 (s), 1407 (m), 1389 (w), 1366 (m), 1307 (m), 1268 (s), 1250 (m), 1219 (m), 1184 (s), 1177 (m), 1165 (w), 1142 (w), 1117 (m), 1091 (w), 1072 (w), 1056 (w), 1042 (m), 1009 (m), 976 (vs), 965 (w), 944 (m), 912 (vs), 895 (s), 858 (m), 834 (m), 783 (m), 778 (m), 772 (s), 757 (w), 743 (m), 735 (m), 717 (s), 698 (m), 651 (m), 625 (s), 611 (m), 602 (m), 593 (w), 574 (m), 553 (m), 516 (m), 497 (m), 471 (m), 452 (m), 415 (m), 373 (m) cm^{-1} .

[Co(*pin*^{Ph})₂]·CH₂Cl₂

Zwei Äquivalente des Liganden *Hpin*^{Ph} (0,10 g; 0,31 mmol) und ein Äquivalent Co(CH₃COO)₂·4H₂O (0,05 g; 0,20 mmol) wurden in einem Gemisch aus Dichlormethan (10 mL) und Methanol (10 mL) gelöst. Nach dem Abfiltrieren der resultierenden Lösung wurden die Lösungsmittel langsam abgedampft, was zur Bildung von Einkristallen führte. Diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 45 % (0,06 g, 0,09 mmol).

Elementaranalyse (%) für C₄₆H₃₂CoN₂O₂·CH₂Cl₂ (*M* = 788,62 g/mol) berechnet: C, 71,58; H, 4,35; N, 3,55. Gefunden (%): C, 71,74; H, 4,32; N, 3,69.

MS (DEI): *m/z* = 703 (12 %, [M – CH₂Cl₂]⁺), 381 (100 %), 323 (26 %), 180 (60 %), 152 (24 %), 84 (73 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (vw), 1615 (m), 1600 (m), 1569 (s), 1531 (vs), 1474 (m), 1456 (m), 1424 (s), 1384 (vs), 1364 (vs), 1304 (m), 1250 (w), 1178 (s), 1163 (s), 1141 (m), 1116 (w), 1092 (w), 1041 (w), 980 (w), 861 (vw), 827 (s), 775 (m), 753 (vs), 740 (vs), 730 (vs), 696 (vs), 651 (m), 614 (w), 556 (s), 541 (m), 518 (w), 499 (s), 480 (m), 451 (s), 420 (m) cm^{-1} .

[Co(*pin*^{NO₂})₂]

Zwei Äquivalente *Hpin*^{NO₂} (0,102 g; 0,350 mmol) wurden in Dichlormethan (15 mL) gelöst, filtriert und mit einer ebenfalls filtrierten Lösung von einem Äquivalent Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O (0,051 g; 0,205 mmol) in Methanol (10 mL) überschichtet. Bereits nach wenigen Tagen kristallisierten Einkristalle des Komplexes aus. Diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol sowie Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 47 % (0,053 g; 0,083 mmol).

Elementaranalyse (%) für C₃₄H₂₂CoN₄O₆ (*M* = 641,49 g/mol) berechnet: C, 63,66; H, 3,46; N, 8,73. Gefunden: C, 64,12; H, 3,49; N, 8,81.

MS (DEI): *m/z* = 641 (29 %, [M]⁺), 292 (100 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 2919 (w), 2434 (w), 1613 (w), 1600 (m), 1566 (s), 1532 (s), 1505 (s), 1458 (m), 1422 (m), 1377 (s), 1358 (s), 1320 (vs), 1291 (vs), 1249 (s), 1215 (s), 1181 (vs), 1163 (vs), 1143 (vs), 1123 (s), 1106 (vs), 1045 (s), 1003 (s), 975 (s), 945 (s), 892 (m), 854 (s), 844 (s), 832 (vs), 779 (m), 762 (m), 743 (vs), 693 (s), 672 (s), 643 (s), 626 (s), 604 (m), 587 (s), 544 (s), 510 (s), 492 (s), 450 (s), 411 (s), 397 (s), 373 (s) cm⁻¹.

8.4 Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden

Ligandsynthese

Die Synthese der Liganden erfolgte durch die Zusammengabe von je einem Äquivalent Salicylaldehyd und einem Äquivalent des entsprechenden Anilinderivats in Methanol bzw. Ethanol gelöst und zwischen ein und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und die sich dabei gebildeten Kristalle abfiltriert, mit wenig Methanol bzw. Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die für den jeweiligen Liganden eingesetzten Edukte, Lösungsmittel und die entsprechenden Ausbeuten sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Salicylidenanilin (*Hmp*)

¹H-NMR (DMSO, 600 MHz): δ = 13,10 (1 H, s, OH), 8,95 (1 H, s, CH), 7,66 (1 H, d, ³*J* = 7,6 Hz, Ph), 7,44 (5 H, m, Ph), 7,31 (1 H, t, ³*J* = 7,3 Hz, Ph), 6,98 (1 H, t, ³*J* = 7,6 Hz, Ph) ppm.

¹³C-NMR (DMSO, 150 MHz): δ = 163,48; 160,26; 148,05; 133,23; 132,54; 129,41; 126,89; 121,31; 119,25; 119,08; 116,55 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 196 (100 %, [M – H]^{•+}), 180 (7 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1614 (vs), 1589 (m), 1570 (m), 1534 (m), 1496 (s), 1482 (vs), 1452 (vs), 1424 (s), 1398 (m), 1357 (w), 1321 (m), 1306 (m), 1274 (s), 1240 (m), 1225 (m), 1185 (s), 1170 (m), 1149 (w), 1119 (w), 1074 (m), 1031 (w), 1024 (w), 1001 (w), 980 (m), 945 (m), 918 (vs), 896 (w), 865 (m), 845 (vs), 829 (s), 780 (m), 751 (m), 737 (m), 690 (m), 657 (s), 616 (w), 610 (m), 571 (m), 555 (s), 547 (m), 522 (m), 494 (s), 449 (m), 434 (m), 417 (w) cm⁻¹.

Tabelle 8.2: Eingesetzte Edukte und Lösungsmittel sowie erhaltene Ausbeuten bei der Synthese von den salicylidenbasierenden Liganden.

Ligand	Edukte	Ausbeute
<i>Hpmp</i>	Salicylaldehyd Anilin Methanol	1,00 g; 8,19 mmol 0,75 g; 8,05 mmol 8 mL
<i>Hpmp</i> ^{Ph}	Salicylaldehyd 2-Aminobiphenyl Methanol	1,00 g; 8,19 mmol 1,35 g; 7,98 mmol 8 mL
<i>Hpmp</i> ^{Cl₂}	Salicylaldehyd 2,6-Dichloranilin Methanol	1,00 g; 8,19 mmol 1,28 g; 7,90 mmol 15 mL
<i>Hpmp</i> ^{NMe₂}	Salicylaldehyd <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -phenylendiamin Ethanol	1,00 g; 8,19 mmol 1,10 g; 8,08 mmol 20 mL
<i>Hpmp</i> ^{Me}	Salicylaldehyd <i>p</i> -Toluidin Methanol	1,00 g; 8,19 mmol 0,88 g; 8,21 mmol 25 mL
<i>Hpmp</i> ^{Br}	Salicylaldehyd 4-Bromanilin Methanol	1,00 g; 8,19 mmol 1,38 g; 8,02 mmol 15 mL
<i>Hpmp</i> ^{Cl}	Salicylaldehyd 4-Chloranilin Methanol	1,00 g; 8,19 mmol 1,07 g; 8,39 mmol 15 mL
<i>Hpmp</i> ^{NO₂}	Salicylaldehyd 4-Nitroanilin Ethanol	2,00 g; 16,38 mmol 2,26 g; 16,36 mmol 20 mL

Salicyliden-2-phenylanilin (*Hpmp*^{Ph})

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 12,53 (1 H, s, OH), 8,93 (1 H, s, CH), 7,6 (1 H, dd, ³*J* = 1,5; 7,66 Hz, Ph), 7,48 (2 H, m, Ph), 7,38 (8 H, m, Ph), 6,94 (1 H, t, ³*J* = 7,44 Hz, Ph), 6,83 (1 H, d, ³*J* = 8,24 Hz, Ph) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): δ = 170,37; 163,71; 160,07; 145,78; 139,01; 136,27; 133,25; 132,70; 130,36; 129,52; 128,84; 128,15; 127,21; 127,13; 119,41; 119,03; 116,48 ppm.

MS (DEI): *m/z* = 273 (92 %, [M]⁺), 180 (100 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2745 (s), 2655 (vs), 2325 (vs), 1613 (vs), 1591 (m), 1573 (vs), 1560 (vs), 1502 (vs), 1492 (vs), 1474 (vs), 1450 (vs), 1431 (s), 1391 (w), 1367 (s), 1276 (m), 1224 (vs), 1187 (vs), 1175 (s), 1156 (vs), 1150 (m), 1109 (m), 1074 (w), 1050 (s), 1032 (m), 1008 (m), 984 (w), 973 (m), 945 (s), 909 (vs), 864 (w), 847 (s), 816 (vs), 787 (vs), 777 (m), 764 (s), 753 (s), 744 (m), 737 (vs), 727 (w), 699 (m), 656 (m), 621 (vs), 611 (s), 581 (m), 567 (vs), 559 (s), 549 (m), 521 (w), 510 (s), 484 (s), 475 (m), 448 (vs), 440 (s), 376 (s), 356 (s) cm⁻¹.

Salicyliden-2,6-dichloroanilin (Hmp^{Cl₂})

¹H-NMR (600 MHz, DMSO): δ = 11,77 (1 H, s, OH), 8,79 (1 H, s, CH), 7,74 (1 H, d, 3J = 9,24 Hz, Ph), 7,56 (1 H, d, 3J = 8,10 Hz, Ph), 7,48 (1 H, t, 3J = 8,64 Hz, Ph), 7,22 (1 H, t, 3J = 8,13 Hz, Ph), 7,00 (2 H, t, 3J = 7,71 Hz, Ph) ppm.

¹³C-NMR (600 MHz, DMSO): δ = 169,09; 159,96; 144,79; 134,46; 131,70; 128,79; 127,96; 126,62; 125,83; 119,48; 118,98; 117,19; 116,79 ppm.

MS (DEI): m/z = 265 (43 %, [M – H]^{•+}), 230 (100 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2994 (m), 2916 (m), 2847 (s), 2756 (s), 1616 (m), 1581 (m), 1569 (m), 1556 (m), 1463 (s), 1430 (s), 1365 (m), 1278 (m), 1262 (w), 1231 (m), 1184 (w), 1152 (s), 1147 (m), 1117 (m), 1092 (s), 1068 (m), 1033 (w), 990 (w), 968 (m), 961 (w), 936 (w), 907 (w), 848 (w), 819 (m), 790 (s), 777 (w), 763 (m), 742 (s), 728 (m), 718 (m), 669 (m), 621 (m), 610 (m), 591 (m), 570 (w), 558 (m), 542 (w), 532 (m), 514 (m), 451 (m), 445 (m), 413 (m), 403 (m), 379 (w) cm⁻¹.

Salicyliden-(4-amino-*N,N'*-dimethyl-anilin) (Hmp^{NMe₂})

¹H-NMR (DMSO, 400 MHz): δ = 13,68 (1 H, s, OH), 8,91 (1 H, s, CH), 7,64 (1 H, dd, 3J = 1,6; 7,6 Hz, Ph), 7,35 (3 H, m, Ph), 6,94 (2 H, m, Ph), 6,78 (2 H, d, 3J = 9,1 Hz, Ph), 2,95 (6 H, s, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (DMSO, 100 MHz): δ = 160,54; 158,47; 150,29; 136,53; 132,56; 132,36; 122,79; 120,11; 119,39; 116,86; 113,05; 40,56 ppm.

MS (DEI): m/z = 240 (100 %, [M]⁺), 225 (8 %), 223 (8 %), 208 (5 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2889 (vw), 2824 (vw), 1610 (s), 1592 (s), 1559 (w), 1501 (s), 1458 (s), 1445 (s), 1357 (m), 1282 (vs), 1230 (vs), 1195 (m), 1155 (s), 1114 (w), 1067 (s), 1033 (m), 977 (s), 959 (m), 946 (m), 879 (s), 852 (s), 808 (vs), 778 (s), 756 (vs), 626 (w), 565 (s), 518 (vs), 465 (s) cm⁻¹.

Salicyliden-4-methylanilin (Hmp^{Me})

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 13,37 (1 H, s, OH), 8,61 (1 H, s, CH), 7,35 (2 H, m, Ph), 7,20 (4 H, m, Ph), 7,01 (1 H, d, 3J = 8,08 Hz, Ph), 6,92 (1 H, td, 3J = 1,04, 7,46 Hz, Ph), 2,37 (3 H, s, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161,66; 161,08; 145,83; 136,88; 132,87; 132,08; 129,97; 120,97; 119,26; 118,96; 117,17; 21,03 ppm.

MS (DEI): m/z = 211 (100 %, [M]⁺), 196 (9 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3022 (w), 2923 (w), 2858 (w), 2716 (w), 2520 (w), 1616 (vs), 1597 (s), 1569 (vs), 1510 (vs), 1499 (vs), 1459 (m), 1418 (m), 1367 (s), 1323 (w), 1310 (m), 1283 (s), 1245 (m), 1230 (m), 1213 (m), 1191 (m), 1178 (s), 1173 (s), 1159 (s), 1148 (s), 1116 (m), 1108 (m), 1034 (m), 1016 (m), 981 (m), 973 (m), 949 (w), 932 (w), 910 (s), 860 (m), 851 (s), 836 (m), 815 (vs), 789 (s), 749 (vs), 735 (vs), 701 (s), 634 (s), 613 (m), 607 (m), 601 (m), 564 (m), 555 (m), 516 (vs), 489 (m), 458 (m), 446 (m), 369 (s), 356 (m) cm⁻¹.

Salicyliden-4-bromoanilin (Hpmp^{Br})

¹H-NMR (600 MHz, DMSO): δ = 12,99 (1 H, s, OH), 8,97 (1 H, s, CH), 7,75 (1 H, d, 3J = 8,82 Hz, Ph), 7,67 (1 H, d, 3J = 9,18 Hz, Ph), 7,57 (1 H, d, 3J = 9,66 Hz, Ph), 7,49 (1 H, t, 3J = 8,13 Hz, Ph), 7,45 (1 H, t, 3J = 8,58 Hz, Ph), 7,24 (1 H, t, 3J = 8,31 Hz, Ph), 6,99 (2 H, m, 3J = 7,18 Hz, Ph) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ = 164,55; 160,35; 146,08; 133,84; 132,94; 132,89; 129,00; 128,46; 120,00; 119,26; 119,23; 119,08; 116,71 ppm.

MS (DEI): m/z = 275 (100 %, [M]⁺), 196 (8 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3066 (w), 1610 (m), 1585 (m), 1569 (s), 1495 (m), 1472 (s), 1453 (s), 1410 (m), 1400 (m), 1360 (m), 1281 (vs), 1239 (w), 1229 (w), 1185 (vs), 1173 (s), 1151 (s), 1106 (m), 1072 (m), 1033 (m), 1008 (m), 984 (s), 952 (w), 941 (m), 910 (m), 872 (w), 848 (s), 826 (vs), 775 (m), 752 (vs), 741 (vs), 709 (s), 678 (s), 631 (w), 594 (m), 561 (m), 551 (m), 523 (vs), 497 (m), 461 (w), 440 (s), 413 (w), 375 (m), 359 (m) cm⁻¹.

Salicyliden-4-chloroanilin (Hpmp^{Cl})

¹H-NMR (600 MHz, DMSO): δ = 12,80 (1 H, s, OH), 8,94 (1 H, s, CH), 7,65 (1 H, d, 3J = 9,30 Hz, Ph), 7,49 (2 H, m, Ph), 7,42 (3 H, m, Ph), 6,97 (2 H, m, Ph) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ = 163,93; 160,18; 147,05; 133,47; 132,52; 131,11; 129,49; 129,32; 129,12; 123,32; 123,16; 119,24; 119,18; 116,59 ppm.

MS (DEI): m/z = 231 (100 %, [M]⁺), 196 (8 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2360 (w), 2325 (w), 1609 (s), 1585 (m), 1566 (m), 1484 (s), 1457 (s), 1394 (m), 1360 (m), 1301 (w), 1271 (vs), 1242 (w), 1232 (w), 1183 (s), 1174 (m), 1150 (m), 1120 (w), 1090 (s), 1031 (m), 1010 (m), 978 (m), 972 (m), 963 (m), 939 (m), 908 (m), 864 (w), 836 (vs), 814 (vs), 779 (s), 755 (vs), 698 (vs), 631 (m), 621 (m), 611 (m), 606 (m), 593 (w), 558 (m), 515 (vs), 504 (s), 447 (m), 415 (s), 362 (s) cm⁻¹.

Salicyliden-4-nitroanilin (Hpmp^{NO₂})

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 12,30 (1 H, s, OH), 8,99 (1 H, s, CH), 8,30 (2 H, d, 3J = 8,88 Hz, Ph), 7,73 (1 H, d, 3J = 6,72 Hz, Ph), 7,59 (2 H, d, 3J = 8,88 Hz, Ph), 7,47 (2 H, t, 3J = 8,56 Hz, Ph), 7,01 (2 H, m, Ph) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): δ = 166,05; 160,75; 155,05; 145,88; 134,76; 132,91; 125,50; 122,92; 119,90; 119,87; 117,24 ppm.

MS (DEI): m/z = 242 (100 %, [M]⁺), 225 (5 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 1599 (m), 1585 (w), 1564 (m), 1506 (vs), 1483 (s), 1456 (s), 1374 (w), 1340 (s), 1315 (s), 1270 (s), 1246 (m), 1228 (m), 1177 (s), 1151 (s), 1109 (s), 1033 (m), 1008 (w), 980 (m), 970 (m), 948 (w), 910 (m), 853 (vs), 831 (m), 812 (s), 780 (m), 762 (vs), 755 (vs), 738 (vs), 685 (vs), 631 (m), 606 (m), 559 (m), 536 (s), 512 (vs), 494 (m), 451 (w), 440 (m), 403 (s) cm⁻¹.

Komplexsynthese

[Co(*pmp*)₂]

Zwei Äquivalente des Liganden *Hpmp* (0,19 g; 0,96 mmol) wurden mit einem Äquivalent $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,12 g; 0,48 mmol) und zwei Äquivalenten KOH (0,06 g, 1,07 mmol) in Methanol (15 mL) gelöst, zum Sieden erhitzt, dabei auf ca. 5 mL eingeeengt und langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Der während des Abkühlens entstandene kristalline Niederschlag wurde mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 73 % (0,16 g; 0,35 mmol).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_2$ ($M = 451,38 \text{ g/mol}$) berechnet: C, 69,18; H, 4,47; N, 6,21. Gefunden: C, 69,29; H 4,46; N, 6,23.

MS (DEI): $m/z = 451$ (100 %, M^+), 374 (6 %), 255 (20 %), 196 (26 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3058$ (w), 1603 (s), 1575 (s), 1531 (s), 1487 (s), 1463 (s), 1454 (s), 1431 (vs), 1380 (s), 1355 (m), 1319 (s), 1306 (s), 1252 (m), 1220 (m), 1179 (s), 1147 (vs), 1128 (s), 1078 (m), 1028 (s), 1000 (m), 972 (m), 930 (m), 900 (m), 857 (s), 790 (s), 770 (s), 750 (vs), 693 (vs), 655 (m), 620 (m), 612 (s), 589 (m), 539 (s), 526 (s), 515 (s), 491 (s), 453 (s), 380 (m), 363 (m) cm^{-1} .

[Co(*pmp*^{Ph})₂]

Die Synthese des Komplexes erfolgte durch das Lösen von zwei Äquivalenten *Hpmp*^{Ph} (0,100 g; 0,366 mmol) und einem Äquivalent $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,062 g; 0,249 mmol) in einem 1:1 Gemisch aus Methanol (8 mL) und Dichlormethan (8 mL). Die resultierende Lösung wurde filtriert. Das langsame Verdunsten der Lösungsmittel führte zu Einkristallen.

Ausbeute: 56 % (0,062 g; 0,103 mmol).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{O}_2$ ($M = 603,57 \text{ g/mol}$) berechnet: C, 75,62; H, 4,68; N, 4,64. Gefunden (%): C, 75,41; H, 4,68; N, 4,63.

MS (DEI): $m/z = 603$ (100 %, $[\text{M}]^+$), 331 (9 %), 272 (8 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3057$ (w), 3018 (w), 1606 (s), 1577 (s), 1563 (m), 1528 (s), 1499 (m), 1476 (m), 1464 (s), 1454 (m), 1435 (vs), 1386 (s), 1364 (w), 1351 (m), 1320 (s), 1266 (m), 1248 (w), 1219 (w), 1175 (vs), 1147 (vs), 1128 (s), 1115 (m), 1075 (w), 1053 (w), 1031 (m), 1008 (w), 976 (w), 949 (w), 927 (m), 917 (m), 872 (w), 861 (m), 850 (m), 794 (w), 775 (s), 753 (vs), 735 (vs), 726 (vs), 701 (vs), 655 (w), 614 (m), 597 (s), 559 (m), 547 (m), 534 (s), 506 (s), 483 (s), 451 (s), 405 (m), 366 (m), 354 (m) cm^{-1} .

[Co(*pmp*^{Cl₂})₂]

Zwei Äquivalente des Liganden *Hpmp*^{Cl₂} (0,20 g; 0,75 mmol) wurden mit einem Äquivalent $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,10 g; 0,40 mmol) und zwei Äquivalenten KOH (0,05 g; 0,89 mmol) in Methanol (20 mL) gelöst und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels entstanden nach 6 Tagen Kristalle.

Ausbeute: 32 % (0,070 g; 0,119 mmol).

Elementaranalyse (%) für $C_{26}H_{16}Cl_4CoN_2O_2$ ($M = 589,16$ g/mol) berechnet: C, 53,00; H, 2,74; N, 4,75. Gefunden (%): C, 52,88; H, 2,77; N, 4,57.

MS (ESI in $CHCl_3$ und Methanol): $m/z = 911,7$ (87 %), 611,7 (28 %, $[M + Na]^+$), 589,8 (90 %, $[M + H]^+$), 387,0 (90 %), 354,9 (100 %), 365,9 (100 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3067$ (w), 1606 (s), 1582 (s), 1569 (s), 1558 (m), 1525 (vs), 1463 (m), 1439 (vs), 1429 (vs), 1385 (s), 1357 (m), 1324 (s), 1255 (m), 1229 (m), 1216 (m), 1203 (m), 1179 (s), 1146 (vs), 1129 (s), 1097 (m), 1069 (m), 1029 (m), 991 (m), 986 (m), 975 (m), 928 (m), 902 (m), 861 (m), 852 (m), 799 (m), 783 (s), 773 (vs), 751 (vs), 740 (vs), 723 (s), 672 (m), 612 (m), 599 (m), 565 (s), 555 (m), 542 (m), 515 (s), 464 (s), 438 (m), 409 (m), 363 (m) cm^{-1} .

[Co(*pmp*^{NMe₂})₂]

Für die Komplexsynthese wurde ein Äquivalent $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (0,053 g; 0,213 mmol) in Methanol (10 mL) und zwei Äquivalente *Hpmp*^{NMe₂} (0,100 g; 0,416 mmol) in Aceton (10 mL) gelöst. Die Lösungen wurden zusammengegeben, 5 Minuten gerührt, filtriert und das Lösungsmittel langsam abgedampft. Nach wenigen Tagen konnten Einkristalle isoliert werden, welche mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 65 % (0,073 g, 0,137 mmol).

Elementaranalyse (%) für $C_{30}H_{30}CoN_4O_2$ ($M = 537,52$ g/mol) berechnet: C, 67,03; H, 5,63; N, 10,42. Gefunden: C, 67,58; H, 5,65; N, 10,52.

MS (DEI): $m/z = 537$ (54 %, $[M]^+$), 298 (45 %), 239 (100 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3074$ (w), 2853 (w), 2797 (w), 2324 (w), 1597 (s), 1570 (s), 1511 (s), 1461 (s), 1434 (vs), 1381 (s), 1366 (m), 1345 (s), 1311 (vs), 1254 (m), 1221 (m), 1189 (vs), 1179 (vs), 1144 (vs), 1123 (vs), 1063 (s), 1029 (s), 991 (m), 969 (m), 943 (s), 922 (s), 856 (s), 824 (s), 814 (vs), 792 (s), 754 (vs), 739 (s), 716 (s), 645 (m), 629 (m), 621 (m), 598 (s), 516 (vs), 504 (s), 464 (s), 415 (s), 354 (s) cm^{-1} .

[Co(*pmp*^{Me})₂]

$Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,108 g; 0,295 mmol), KOH (0,04 g; 0,72 mmol) und *Hpmp*^{Me} (0,100 g, 0,473 mmol) wurden in Methanol (20 mL) gelöst und 2,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde filtriert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Langsames Verdunsten des Lösungsmittels resultierte in der Bildung von Einkristallen. Diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 47 % (0,054 g, 0,113 mmol).

Elementaranalyse (%) für $C_{28}H_{24}CoN_2O_2$ ($M = 479,42$ g/mol) berechnet: C, 70,14; H, 5,05; N, 5,84. Gefunden: C, 69,71; H, 4,87; N, 5,90.

MS (DEI): $m/z = 479$ (100 %, $[M]^+$), 269 (19 %), 210 (33 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3064$ (w), 3036 (w), 2921 (w), 1609 (m), 1598 (s), 1579 (s), 1526 (s), 1512 (s), 1461 (s), 1434 (vs), 1392 (vs), 1346 (m), 1328 (s), 1308 (s), 1250 (s), 1219 (m), 1193 (m), 1170 (vs), 1146

(vs), 1125 (s), 1031 (m), 1015 (m), 981 (s), 962 (m), 941 (m), 924 (s), 860 (m), 848 (s), 825 (s), 810 (s), 797 (s), 753 (vs), 741 (vs), 703 (m), 644 (w), 630 (m), 610 (m), 604 (s), 590 (s), 549 (w), 524 (vs), 510 (s), 500 (vs), 489 (vs), 458 (m), 393 (vs), 364 (m) cm^{-1} .

[Co(*pmp*^{Br})₂]

Zwei Äquivalente des Liganden *Hpmp*^{Br} (0,101 g; 0,366 mmol) und ein Äquivalent $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,051 g; 0,214 mmol) wurden in Acetonitril (10 mL) gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$ (0,1 mL; 0,717 mmol) zu der grünen Lösung, was zu einer roten Lösung und dem Ausfallen eines roten Feststoffes führte. Der Feststoff wurde abfiltriert, in Acetonitril (2 mL) suspendiert, mit Dichlormethan (20 mL) versetzt und solange gerührt, bis der Feststoff komplett gelöst war. Die resultierende Lösung wurde filtriert. Durch langsames Verdampfen der Lösungsmittel konnten nach einer Woche Einkristalle erhalten werden, welche abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 38 % (0,042 g; 0,069 mmol).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$ ($M = 609,17 \text{ g/mol}$) berechnet: C, 51,26; H, 2,98; N, 4,60. Gefunden (%): C, 51,11; H, 2,92; N, 4,45.

MS (DEI): $m/z = 609$ (20 %, $[\text{M}]^+$), 333 (18 %), 195 (100 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3086$ (w), 3063 (w), 3032 (w), 3009 (w), 1597 (m), 1588 (m), 1572 (m), 1521 (s), 1491 (m), 1460 (s), 1429 (vs), 1414 (m), 1389 (vs), 1348 (m), 1320 (m), 1301 (s), 1249 (m), 1210 (w), 1170 (vs), 1146 (vs), 1126 (s), 1077 (m), 1029 (m), 1002 (s), 976 (s), 945 (m), 925 (m), 852 (m), 824 (vs), 788 (m), 756 (vs), 701 (m), 677 (m), 634 (w), 622 (m), 617 (m), 610 (w), 606 (w), 592 (m), 571 (m), 548 (m), 521 (vs), 492 (vs), 458 (m), 384 (s), 374 (s), 368 (s) cm^{-1} .

[Co(*pmp*^{Cl})₂]

Zwei Äquivalente des Liganden *Hpmp*^{Cl} (0,100 g; 0,432 mmol) und ein Äquivalent $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,062 g; 0,249 mmol) wurden in Methanol (6 mL) kurz erhitzt. Währenddessen fiel ein roter Feststoff aus, welcher durch die Zugabe von Dichlormethan (8 mL) in der Hitze wieder gelöst wurde. Nach Filtrieren der klaren roten Lösung konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels Einkristalle erhalten werden. Diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 47 % (0,053 g; 0,102 mmol).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$ ($M = 520,27 \text{ g/mol}$) berechnet: C, 60,02; H, 3,49; N, 5,38. Gefunden (%): C, 60,01; H, 3,47; N, 5,31.

MS (DEI): $m/z = 519$ (100 %, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 289 (72 %), 230 (64 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3088$ (w), 3066 (w), 3036 (w), 3010 (w), 2324 (w), 1600 (m), 1574 (m), 1521 (m), 1494 (m), 1460 (s), 1430 (vs), 1417 (m), 1390 (vs), 1348 (m), 1321 (m), 1301 (s), 1250 (m), 1218 (m), 1171 (vs), 1147 (vs), 1126 (s), 1093 (s), 1030 (m), 1006 (m), 977 (s), 961 (m), 945 (m), 925 (m), 852 (m), 827 (vs), 789 (m), 755 (vs), 705 (m), 697 (s), 625 (m), 611 (w), 606 (m), 592 (s), 582 (m), 546 (m), 523 (vs), 493 (vs), 459 (m), 431 (s), 390 (s) cm^{-1} .

[Co(*pmp*^{NO₂})₂]

Der Ligand *Hpmp*^{NO₂} (0,105 g; 0,433 mmol) wurde in Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit einer methanolischen Lösung von Co(CH₃COO)₂ · 4 H₂O (0,055 g; 0,221 mmol in 10 mL Methanol) überschichtet. Röntgenfähige Einkristalle konnten nach wenigen Tagen isoliert werden. Diese wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 48 % (0,055 g, 0,102 mmol).

Elementaranalyse (%) für C₂₆H₁₈CoN₄O₆ (*M* = 541,37 g/mol) berechnet: C, 57,68; H, 3,35; N, 10,35. Gefunden: C, 58,26; H, 3,41; N, 10,40.

MS (DEI): *m/z* = 541 (100 %, [M]⁺), 300 (5 %), 242 (5 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3113 (vw), 3066 (vw), 3047 (vw), 1600 (s), 1568 (s), 1509 (vs), 1460 (s), 1423 (s), 1384 (s), 1337 (vs), 1316 (vs), 1293 (vs), 1250 (s), 1226 (m), 1187 (vs), 1172 (vs), 1147 (vs), 1111 (vs), 1102 (vs), 1028 (m), 982 (m), 927 (m), 853 (vs), 840 (vs), 788 (m), 749 (vs), 684 (vs), 622 (w), 592 (s), 530 (m), 518 (s), 487 (s), 453 (m) 419 (s) cm⁻¹.

8.5 Komplexe mit Bis(sulfonamid)-Liganden

Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Synthesen wurden von ESEOLA durchgeführt. Die nachstehenden Beschreibungen dienen daher lediglich der Information.

Ligandsynthese***N,N'*-(1,2-Phenylen)bis(4-methylbenzensulfonamid) (H₂*sul*)**

Ortho-Phenylendiamin (4,0 g; 37,0 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (14,1 g; 74,0 mmol) wurden in ein 20 mL Glasgefäß, welches für Mikrowellenreaktoren geeignet war, überführt, in Pyridin (15 mL) gelöst und mit einem Magnetrührer versehen. Für die Synthese wurde das Glasgefäß verschlossen, in den Mikrowellenreaktor gegeben, innerhalb von 30 s mit einer maximalen Leistung von 270 W auf 120 °C erhitzt und für vier Minuten bei 120 °C reagieren gelassen. Nach Entfernen des Pyridins mittels Rotationsverdampfer erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an einer Silikagelsäule mit Chloroform als Lösungsmittel. Die vereinten Produktfraktionen wurden aufkonzentriert und mit *n*-Hexan versetzt, um das Produkt auszufällen. Der dadurch erhaltene weiße Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 98 % (15,1 g; 36,3 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 9,27 (2 H, s, NH), 7,59 (4 H, d, ³*J* = 8,3 Hz, Ph), 7,35 (4 H, d, ³*J* = 8,1 Hz, Ph), 6,98 (4 H, s, Ph), 2,36 (6 H, s, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144,14; 136,49; 130,20; 130,12; 127,39; 126,33; 123,82; 21,48 ppm.

Elementaranalyse (%) für C₂₀H₂₀N₂O₄S₂ (*M* = 416,51 g/mol) berechnet: C, 57,67; H, 4,84; N, 6,73; S, 15,40. Gefunden: C, 57,81; H, 4,80; N, 6,70; S, 15,56.

MS (DEI): *m/z* 416 (100 %, [M]⁺).

IR (ATR, ausgewählte Signale): $\tilde{\nu}$ = 3322 (m), 3218 (s), 1596 (m), 1498 (s), 1323 (vs), 551 (vs) cm^{-1} .

1,4,5-Triphenyl-2-pyridyl-1H-imidazol (*trim*)

6-Methylpyridin-2-carbaldehyd (3,0 g; 24,8 mmol), Benzil (5,2 g; 24,8 mmol), Anilin (2,3 g; 24,8 mmol) und Ammoniumacetat (5,7 g; 74,3 mmol) wurden in einem Gemisch aus Ethanol (20 mL) und Dichlormethan (20 mL) sowie einer katalytischen Menge an Essigsäure (0,5 mL; 8,7 mmol) gelöst und 3 Stunden unter Rückfluss gesiedet. Anschließend wurde die abgekühlte Reaktionsmischung in Wasser (100 mL) gegeben, mit einer wässrigen Lösung von Ammoniak neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Nach der Aufkonzentrierung der vereinigten organischen Fraktionen erfolgte die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an einer Silikagelsäule mit Chloroform als Lösungsmittel.

Ausbeute 14 % (1,38 g; 3,56 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ = 7,84 (1 H, d, 3J = 7,8 Hz, Ph), 7,72 (1 H, t, 3J = 7,7 Hz, Ph), 7,52 (4 H, dd, 3J = 7,8; 6,4 Hz, Ph), 7,30 (3 H, m, Ph), 7,26 (6 H, dd, 3J = 6,0; 3,2 Hz, Ph), 7,21 (2 H, m, Ph), 7,11 (1 H, d, 3J = 7,6 Hz, Ph), 2,05 (3 H, s, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 156,83; 148,85; 138,23; 137,35; 137,28; 134,79; 132,56; 131,62; 130,76; 129,14; 128,89; 128,63; 128,53; 128,22; 126,99; 126,86; 122,56; 120,45; 24,01 ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (M = 387,49 g/mol) berechnet: C, 83,69; H, 5,46; N, 10,84. Gefunden: C, 83,61; H, 5,44; N, 11,08.

MS (DEI): m/z = 387 (100 %, $[\text{M}]^+$), 311 (100 %), 267 (36 %), 180 (48 %), 165 (100 %), 77 (82 %).

IR (ATR, ausgewählte Signale): $\tilde{\nu}$ = 3061 (m), 1597 (s), 1587 (s), 1573 (vs), 1455 (vs), 1154 (vs), 765 (vs) cm^{-1} .

Komplexsynthese

[Co(*sul*)(py) $_2$]

Der Ligand H_2sul (0,100 g; 0,240 mmol), Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (0,060 g; 0,241 mmol) und Pyridin (0,1 mL; 1,239 mmol) wurden in Tetrahydrofuran (2 mL) gelöst und zum Kristallisieren stehen gelassen. Nach einem Tag konnten Einkristalle isoliert werden, welche mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 33 % (0,050 g; 0,079 mmol).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CoN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (M = 631,63 g/mol) berechnet: C, 57,05; H, 4,47; N, 8,87; S, 10,15. Gefunden: C, 57,16; H, 4,47; N, 8,79; S, 10,34.

MS (DEI): m/z = 79 (100 %, $[\text{Pyridin}]^+$), (ESI in CH_2Cl_2 und CH_3OH): m/z = 439,1 (100 %, $[\text{H}_2\text{sul}^+ \text{Na}]^+$).

IR (ATR, ausgewählte Signale): $\tilde{\nu}$ = 3050 (m), 1606 (m), 1579 (m), 1448 (s), 968 (vs), 547 (vs) cm^{-1} .

[Co(*sul*)(*trim*)]

Der Ligand H_2sul (0,047 g; 0,113 mmol), Ligand *trim* (0,050 g; 0,129 mmol) und Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (0,030 g; 0,129 mmol) wurden in Methanol (1 mL) gelöst. Über Nacht bildeten sich Einkristalle, welche mit etwas Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 82 % (0,080 g; 0,093 mmol).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{CoN}_5\text{O}_4\text{S}_2 \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$ ($M = 892,95 \text{ g/mol}$) berechnet: C, 64,56; H, 4,85; N, 7,84; S, 7,18. Gefunden: C, 64,66; H, 4,69; N, 8,09; S, 7,27.

MS (ESI in Methanol): $m/z = 883,2$ (100 %, $[\text{M} + \text{Na}]^+$), 550,2 (13 %).

IR (ATR, ausgewählte Signale): $\tilde{\nu} = 3197$ (m), 3063 (m), 1567(s), 1478 (s), 1123(vs), 655 (vs), 549 (vs) cm^{-1} .

[Co(*sul*)₂][HN(C₂H₅)₃]₂

Der Ligand H_2sul (0,100 g; 0,240 mmol) und Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (0,030 g; 0,120 mmol) wurden in Methanol (1 mL) gelöst und mit Triethylamin (0,5 mL; 3,607 mmol) versetzt. Über Nacht bildeten sich Einkristalle, welche abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 69 % (0,090 g, 0,082 mmol).

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{CoN}_6\text{O}_8\text{S}_4$ ($M = 1092,32 \text{ g/mol}$) berechnet: C, 57,18; H, 6,27; N, 7,69. Gefunden: C, 56,94; H, 6,19; N, 7,70.

MS (ESI in Methanol): $m/z = 991,1$ (23 %), 890,0 (100 %, $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-} + 3\text{H}^+$), 439,0 (68 %).

IR (ATR, ausgewählte Signale): $\tilde{\nu} = 3054$ (m), 1581 (m), 1485 (s), 1446 (s), 1252 (vs), 1123 (vs), 664 (vs), 549 (vs) cm^{-1} .

- [1] R. KERR, J. NEEDHAM, N. WOOD: *Science and Civilisation in China: Volume 5, Chemistry and Chemical Technology, Part 12, Ceramic Technology, Bd. 5*, **2004**, Cambridge University Press.
- [2] H.-H. EMONS, M. EMONS: Cobalt-Blaufarben, Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät der Wissenschaften zu Berlin. **2012**.
- [3] E.-M. PYRKER: Der Bergname Venediger und die Sagen von den Venedigern, *Studien zur Namenkunde und Sprachgeographie*, **1971**, 16, 215.
- [4] A. HOLLEMAN, E. WIBERG, N. WIBERG: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, **2007**, de Gruyter, ISBN: 978-3110177701, DOI 10.1515/9783110206845.
- [5] M.-P. PILENI: Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11 (5), 323–336, DOI 10.1002/1616-3028(200110)11:5<323::aid-adfm323>3.0.co;2-j.
- [6] Y. S. KIM, Y. H. KIM: Application of ferro-cobalt magnetic fluid for oil sealing, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2003**, 267 (1), 105–110, DOI 10.1016/S0304-8853(03)00342-1.
- [7] Q. A. PANKHURST, J. CONNOLLY, S. JONES, J. DOBSON: Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2003**, 36 (13), R167, DOI 10.1088/0022-3727/36/13/201.
- [8] Q. PANKHURST, N. THANH, S. JONES, J. DOBSON: Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2009**, 42 (22), 224001, DOI 10.1088/0022-3727/42/22/224001.
- [9] M. KURMOO: Magnetic metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38 (5), 1353–1379, DOI 10.1039/b804757j.
- [10] O. AKINTOLA, D. HORNIG, A. BUCHHOLZ, H. GÖRLS, W. PLASS: Solvent-dependent selective cation exchange in anionic frameworks based on cobalt(II) and triphenylamine linkers: reactor-dependent synthesis and sorption properties, *Dalton Trans.*, **2017**, 8037–8050, DOI 10.1039/c7dt01405h.
- [11] O. AKINTOLA, S. ZIEGENBALG, A. BUCHHOLZ, H. GÖRLS, W. PLASS: A robust anionic pillared-layer framework with triphenylamine-based linkers: ion exchange and counterion-dependent sorption properties, *CrystEngComm*, **2017**, 19 (20), 2723–2732, DOI 10.1039/c7ce00369b.
- [12] M. MURRIE, S. J. TEAT, H. STÖCKLI-EVANS, H. U. GÜDEL: Synthesis and Characterization of a Cobalt(II) Single-Molecule Magnet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42 (38), 4653–4656, DOI 10.1002/anie.200351753.
- [13] M. MURRIE: Cobalt(II) single-molecule magnets, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39 (6), 1986–1995, DOI 10.1039/B913279C.
- [14] J. M. FROST, K. L. M. HARRIMAN, M. MURUGESU: The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules?, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 2470–2491, DOI 10.1039/C5SC03224E.

- [15] S. ZIEGENBALG, D. HORNIG, H. GÖRLS, W. PLASS: Cobalt(II)-Based Single-Ion Magnets with Distorted Pseudotetrahedral $[\text{N}_2\text{O}_2]$ Coordination: Experimental and Theoretical Investigations, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55 (8), 4047–4058, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b00373.
- [16] Y. RECHKEMMER, F. D. BREITGOFF, M. van der MEER, M. ATANASOV, M. HAKL, M. ORLITA, P. NEUGEBAUER, F. NEESE, B. SARKAR, J. van SLAGERENÖ: A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 10467, DOI 10.1038/ncomms10467.
- [17] R. SESSOLI, H. L. TSAI, A. R. SCHAKE, S. WANG, J. B. VINCENT, K. FOLTING, D. GATTESCHI, G. CHRISTOU, D. N. HENDRICKSON: High-spin molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115 (5), 1804–1816, DOI 10.1021/ja00058a027.
- [18] R. SESSOLI, D. GATTESCHI, A. CANESCHI, M. A. NOVAK: Magnetic bistability in a metal-ion cluster, *Nature*, **1993**, 365 (6442), 141–143, DOI 10.1038/365141a0.
- [19] A. M. AKO, I. J. HEWITT, V. MEREACRE, R. CLÉRAC, W. WERNSDORFER, C. E. ANSON, A. K. POWELL: A Ferromagnetically Coupled Mn_{19} Aggregate with a Record $S = 83/2$ Ground Spin State, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45 (30), 4926–4929, DOI 10.1002/anie.200601467.
- [20] N. ISHIKAWA, M. SUGITA, W. WERNSDORFER: Quantum Tunneling of Magnetization in Lanthanide Single-Molecule Magnets: Bis(phthalocyaninato)terbium and Bis(phthalocyaninato)dysprosium Anions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44 (19), 2931–2935, DOI 10.1002/anie.200462638.
- [21] O. WALDMANN: A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46 (24), 10035–10037, DOI 10.1021/ic701365t.
- [22] E. RUIZ, J. CIRERA, J. CANO, S. ALVAREZ, C. LOOSE, J. KORTUS: Can large magnetic anisotropy and high spin really coexist?, *Chem. Commun.*, **2008**, (1), 52–54, DOI 10.1039/b714715e.
- [23] F. NEESE, D. A. PANTAZIS: What is not required to make a single molecule magnet, *Faraday Discuss.*, **2011**, 148, 229–238, DOI 10.1039/C005256F.
- [24] O. KAHN: *Molecular Magnetism*, **1993**, VCH Pub, ISBN: 3-527-89566-3.
- [25] D. GATTESCHI, R. SESSOLI, J. VILLAIN: *Molecular nanomagnets*, Bd. 5, **2006**, Oxford University Press on Demand.
- [26] G. A. CRAIG, M. MURRIE: 3d single-ion magnets, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 2135–2147, DOI 10.1039/C4CS00439F.
- [27] A. L. BARRA, D. GATTESCHI, R. SESSOLI: High-frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet: Understanding quantum tunneling of the magnetization, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56 (13), 8192–8198, DOI 10.1103/physrevb.56.8192.
- [28] S. HILL, J. PERENBOOM, N. DALAL, T. HATHAWAY, T. STALCUP, J. BROOKS: High-sensitivity electron paramagnetic resonance of Mn_{12} -acetate, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80 (11), 2453–2456, DOI 10.1103/physrevlett.80.2453.
- [29] A. MUKHIN, V. TRAVKIN, A. ZVEZDIN, S. LEBEDEV, A. CANESCHI, D. GATTESCHI: Sub-millimeter spectroscopy of Mn_{12} -Ac magnetic clusters, *Europhys. Lett.*, **1998**, 44 (6), 778–782, DOI 10.1209/epl/i1998-00541-0.
- [30] I. MIREBEAU, M. HENNION, H. CASALTA, H. ANDRES, H. GÜDEL, A. IRODOVA, A. CANESCHI: Low-Energy Magnetic Excitations of the Mn_{12} -Acetate Spin Cluster Observed by Neutron Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83 (3), 628–631, DOI 10.1103/physrevlett.83.628.

- [31] A. CORNIA, M. AFFRONTI, A. G. JANSEN, D. GATTESCHI, A. CANESCHI, R. SESSOLI: Magnetic anisotropy of Mn_{12} -acetate nanomagnets from high-field torque magnetometry, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 322 (6), 477–482, DOI 10.1016/S0009-2614(00)00464-4.
- [32] E. DEL BARCO, A. D. KENT, S. HILL, J. NORTH, N. DALAL, E. RUMBERGER, D. HENDRICKSON, N. CHAKOV, G. CHRISTOU: Magnetic quantum tunneling in the single-molecule magnet Mn_{12} -acetate, *J. Low Temp. Phys.*, **2005**, 140 (1-2), 119–174, DOI 10.1007/s10909-005-6016-3.
- [33] G. CHRISTOU, D. GATTESCHI, D. N. HENDRICKSON, R. SESSOLI: Single-Molecule Magnets, *MRS Bull.*, **2000**, 25, 66–71, DOI 10.1557/mrs2000.226.
- [34] C. J. MILIOS, A. VINSLAVA, W. WERNSDORFER, S. MOGGACH, S. PARSONS, S. P. PERLEPES, G. CHRISTOU, E. K. BRECHIN: A record anisotropy barrier for a single-molecule magnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (10), 2754–2755, DOI 10.1021/ja068961m.
- [35] D. E. FREEDMAN, W. H. HARMAN, T. D. HARRIS, G. J. LONG, C. J. CHANG, J. R. LONG: Slow magnetic relaxation in a high-spin iron(II) complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132 (4), 1224–1225, DOI 10.1021/ja909560d.
- [36] D. N. WOODRUFF, R. E. P. WINPENNY, R. A. LAYFIELD: Lanthanide Single-Molecule Magnets, *Chem. Rev.*, **2013**, 113 (7), 5110–5148, DOI 10.1021/cr400018q.
- [37] H. L. FELTHAM, S. BROOKER: Review of purely 4f and mixed-metal nd-4f single-molecule magnets containing only one lanthanide ion, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 276 (0), 1–33, DOI 10.1016/j.ccr.2014.05.011.
- [38] C. A. GOODWIN, F. ORTU, D. RETA, N. F. CHILTON, D. P. MILLS: Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature*, **2017**, 548 (7668), 439–442, DOI 10.1038/nature23447.
- [39] E.-C. YANG, D. N. HENDRICKSON, W. WERNSDORFER, M. NAKANO, L. N. ZAKHAROV, R. D. SOMMER, A. L. RHEINGOLD, M. LEDEZMA-GAIRAUD, G. CHRISTOU: Cobalt single-molecule magnet, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91 (10), 7382–7384, DOI 10.1063/1.1450813.
- [40] A. FERGUSON, A. PARKIN, J. SANCHEZ-BENITEZ, K. KAMENEV, W. WERNSDORFER, M. MURRIE: A mixed-valence Co_7 single-molecule magnet with C_3 symmetry, *Chem. Commun.*, **2007**, 3473–3475, DOI 10.1039/B706238A.
- [41] K. W. GALLOWAY, A. M. WHYTE, W. WERNSDORFER, J. SANCHEZ-BENITEZ, K. V. KAMENEV, A. PARKIN, R. D. PEACOCK, M. MURRIE: Cobalt(II) Citrate Cubane Single-Molecule Magnet, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47 (16), 7438–7442, DOI 10.1021/ic800896k.
- [42] C. LYDON, M. M. SABI, M. D. SYMES, D.-L. LONG, M. MURRIE, S. YOSHII, H. NOJIRI, L. CRONIN: Directed assembly of nanoscale Co(II)-substituted $\{\text{Co}_9[\text{P}_2\text{W}_{15}]_3\}$ and $\{\text{Co}_{14}[\text{P}_2\text{W}_{15}]_4\}$ polyoxometalates, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9819–9821, DOI 10.1039/C2CC34865A.
- [43] J. M. ZADROZNY, J. R. LONG: Slow Magnetic Relaxation at Zero Field in the Tetrahedral Complex $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (51), 20732–20734, DOI 10.1021/ja2100142.
- [44] A. BUCHHOLZ, A. O. ESEOLA, W. PLASS: Slow magnetic relaxation in mononuclear tetrahedral cobalt(II) complexes with 2-(1H-imidazol-2-yl)phenol based ligands, *C. R. Chim.*, **2012**, 15 (10), 929–936, DOI 10.1016/j.crci.2012.07.005.
- [45] J. M. ZADROZNY, J. TELSER, J. R. LONG: Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt(II) complexes $[\text{Co}(\text{EPh})_4]^{2-}$ (E = O, S, Se), *Polyhedron*, **2013**, 64, 209–217, DOI 10.1016/j.poly.2013.04.008.

- [46] D. GATTESCHI, R. SESSOLI: Quantentunneln der Magnetisierung und verwandte Phänomene in molekularen Materialien, *Angew. Chem.*, **2003**, *115* (3), 278–309, DOI 10.1002/ange.200390067.
- [47] D. WU, X. ZHANG, P. HUANG, W. HUANG, M. RUAN, Z. W. OUYANG: Tuning Transverse Anisotropy in $\text{Co}^{\text{III}}\text{--Co}^{\text{II}}\text{--Co}^{\text{III}}$ Mixed-Valence Complex toward Slow Magnetic Relaxation, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52* (19), 10976–10982, DOI 10.1021/ic401057f.
- [48] J. M. ZADROZNY, J. LIU, N. A. PIRO, C. J. CHANG, S. HILL, J. R. LONG: Slow magnetic relaxation in a pseudotetrahedral cobalt(II) complex with easy-plane anisotropy, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3927–3929, DOI 10.1039/C2CC16430B.
- [49] J. VALLEJO, I. CASTRO, R. RUIZ-GARCÍA, J. CANO, M. JULVE, F. LLORET, G. DE MUNNO, W. WERNSDORFER, E. PARDO: Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in a Six-Coordinate Mononuclear Cobalt(II) Complex with a Positive Anisotropy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (38), 15704–15707, DOI 10.1021/ja3075314.
- [50] E. COLACIO, J. RUIZ, E. RUIZ, E. CREMADES, J. KRZYTEK, S. CARRETTA, J. CANO, T. GUIDI, W. WERNSDORFER, E. K. BRECHIN: Slow Magnetic Relaxation in a $\text{Co}^{\text{II}}\text{--Y}^{\text{III}}$ Single-Ion Magnet with Positive Axial Zero-Field Splitting, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52* (35), 9130–9134, DOI 10.1002/anie.201304386.
- [51] D.-K. CAO, J.-Q. FENG, M. REN, Y.-W. GU, Y. SONG, M. D. WARD: A mononuclear cobalt(II)-dithienylethene complex showing slow magnetic relaxation and photochromic behavior, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 8863–8865, DOI 10.1039/C3CC45315D.
- [52] S. ZIEGENBALG, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2013**.
- [53] W. HUANG, T. LIU, D. WU, J. CHENG, Z. W. OUYANG, C. DUAN: Field-induced slow relaxation of magnetization in a tetrahedral Co(II) complex with easy plane anisotropy, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 15326–15331, DOI 10.1039/C3DT51801A.
- [54] F. YANG, Q. ZHOU, Y. ZHANG, G. ZENG, G. LI, Z. SHI, B. WANG, S. FENG: Inspiration from old molecules: field-induced slow magnetic relaxation in three air-stable tetrahedral cobalt(II) compounds, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 5289–5291, DOI 10.1039/C3CC00277B.
- [55] S. GOMEZ-COCA, E. CREMADES, N. ALIAGA-ALCALDE, E. RUIZ: Mononuclear single-molecule magnets: tailoring the magnetic anisotropy of first-row transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135* (18), 7010–7018, DOI 10.1021/ja4015138.
- [56] T. JURCA, A. FARGHAL, P.-H. LIN, I. KOROBKOV, M. MURUGESU, D. S. RICHESON: Single-Molecule Magnet Behavior with a Single Metal Center Enhanced through Peripheral Ligand Modifications, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133* (40), 15814–15817, DOI 10.1021/ja204562m.
- [57] F. HABIB, O. R. LUCA, V. VIERU, M. SHIDDIQ, I. KOROBKOV, S. I. GORELSKY, M. K. TAKASE, L. F. CHIBOTARU, S. HILL, R. H. CRABTREE, M. MURUGESU: Influence of the Ligand Field on Slow Magnetization Relaxation versus Spin Crossover in Mononuclear Cobalt Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52* (43), 11290–11293, DOI 10.1002/anie.201303005.
- [58] Y.-Y. ZHU, C. CUI, Y.-Q. ZHANG, J.-H. JIA, X. GUO, C. GAO, K. QIAN, S.-D. JIANG, B.-W. WANG, Z.-M. WANG, S. GAO: Zero-field slow magnetic relaxation from single Co(II) ion: a transition metal single-molecule magnet with high anisotropy barrier, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1802–1806, DOI 10.1039/C3SC21893G.
- [59] V. CHANDRASEKHAR, A. DEY, A. J. MOTA, E. COLACIO: Slow Magnetic Relaxation in $\text{Co}^{\text{III}}\text{--Co}^{\text{II}}$ Mixed-Valence Dinuclear Complexes with a $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) Distorted-Octahedral Coordination Sphere, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52* (8), 4554–4561, DOI 10.1021/ic400073y.

- [60] S. T. LIDDLE, J. van SLAGEREN: Improving f-element single molecule magnets, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6655–6669, DOI 10.1039/C5CS00222B.
- [61] E. A. SUTURINA, D. MAGANAS, E. BILL, M. ATANASOV, F. NEESE: Magneto-Structural Correlations in a Series of Pseudotetrahedral $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{XR})_4]^{2-}$ Single Molecule Magnets: An ab Initio Ligand Field Study, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54* (20), 9948–9961, DOI 10.1021/acs.inorgchem.5b01706.
- [62] C. JANIÁK: A critical account on π – π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885–3896, DOI 10.1039/B003010O.
- [63] W. L. JORGENSEN, D. L. SEVERANCE: Aromatic-aromatic interactions: free energy profiles for the benzene dimer in water, chloroform, and liquid benzene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112* (12), 4768–4774, DOI 10.1021/ja00168a022.
- [64] M. EGLI, S. SARKHEL: Lone Pair-Aromatic Interactions: To Stabilize or Not to Stabilize, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40* (3), 197–205, DOI 10.1021/ar068174u.
- [65] T. J. MOOIBROEK, P. GAMEZ, J. REEDIJK: Lone pair- π interactions: a new supramolecular bond?, *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 1501–1515, DOI 10.1039/B812026A.
- [66] M. NISHIO: CH/ π hydrogen bonds in crystals, *CrystEngComm*, **2004**, *6*, 130–158, DOI 10.1039/B313104A.
- [67] G. PIMENTEL, A. MCCLELLAN: *The Hydrogen Bond*, **1960**, W.H. Freeman.
- [68] O. TAKAHASHI, Y. KOHNO, S. IWASAKI, K. SAITO, M. IWAOKA, S. TOMODA, Y. UMEZAWA, S. TSUBOYAMA, M. NISHIO: Hydrogen-Bond-Like Nature of the CH/ π Interaction as Evidenced by Crystallographic Database Analyses and Ab Initio Molecular Orbital Calculations, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2001**, *74* (12), 2421–2430, DOI 10.1246/bcsj.74.2421.
- [69] M. PINSKY, D. AVNIR: Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37* (21), 5575–5582, DOI 10.1021/ic9804925.
- [70] D. CASANOVA, J. CIRERA, M. LLUNELL, P. ALEMANY, D. AVNIR, S. ALVAREZ: Minimal Distortion Pathways in Polyhedral Rearrangements, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126* (6), 1755–1763, DOI 10.1021/ja036479n.
- [71] J. CIRERA, P. ALEMANY, S. ALVAREZ: Mapping the Stereochemistry and Symmetry of Tetracoordinate Transition-Metal Complexes, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10* (1), 190–207, DOI 10.1002/chem.200305074.
- [72] J. CIRERA, E. RUIZ, S. ALVAREZ: Shape and Spin State in Four-Coordinate Transition-Metal Complexes: The Case of the d^6 Configuration, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12* (11), 3162–3167, DOI 10.1002/chem.200501516.
- [73] S. ALVAREZ, P. ALEMANY, D. CASANOVA, J. CIRERA, M. LLUNELL, D. AVNIR: Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249* (17-18), 1693–1708, DOI 10.1016/j.ccr.2005.03.031.
- [74] M. LLUNELL, D. CASANOVA, J. CIRERA, P. ALEMANY, S. ALVAREZ: shape (Version 2.1), *Barcelona Spain*, **2013**.
- [75] H. ZABRODSKY, S. PELEG, D. AVNIR: Continuous symmetry measures. 2. Symmetry groups and the tetrahedron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115* (18), 8278–8289, DOI 10.1021/ja00071a042.
- [76] R. T. AZUAH, L. R. KNELLER, Y. QIU, P. L. W. TREGENNA-PIGGOTT, C. M. BROWN, J. R. D. COPLEY, R. M. DIMEO: DAVE: A comprehensive software suite for the reduction, visualization, and analysis of low energy neutron spectroscopic data, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **2009**, *114*, 341–358, DOI 10.6028/jres.114.025.

- [77] N. F. CHILTON, R. P. ANDERSON, L. D. TURNER, A. SONCINI, K. S. MURRAY: PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear *d*- and *f*-block complexes, *J. Comput. Chem.*, **2013**, 34 (13), 1164–1175, DOI 10.1002/jcc.23234.
- [78] P. L. W. TREGENNA-PIGGOTT, D. SHEPTYAKOV, L. KELLER, S. I. KLOKISHNER, S. M. OSTROVSKY, A. V. PALII, O. S. REU, J. BENDIX, T. BROCK-NANNSTAD, K. PEDERSEN, H. WEIHE, H. MUTKA: Single-Ion Anisotropy and Exchange Interactions in the Cyano-Bridged Trimers $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$) Species Incorporating $[\text{Mn}(\text{5-Brsalen})]^+$ Units: An Inelastic Neutron Scattering and Magnetic Susceptibility Study, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48 (1), 128–137, DOI 10.1021/ic801727p.
- [79] A. ABRAGAM, B. BLEANEY: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, **1986**, OUP Oxford, ISBN: 978-0198512509.
- [80] M.-E. BOULON, G. CUCINOTTA, J. LUZON, C. DEGL'INNOCENTI, M. PERFETTI, K. BERNOT, G. CALVEZ, A. CANESCHI, R. SESSOLI: Magnetic Anisotropy and Spin-Parity Effect Along the Series of Lanthanide Complexes with DOTA, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52 (1), 350–354, DOI 10.1002/anie.201205938.
- [81] R. HERCHEL, L. VÁHOVSKÁ, I. POTOČNÁK, Z. TRÁVNÍČEK: Slow Magnetic Relaxation in Octahedral Cobalt(II) Field-Induced Single-Ion Magnet with Positive Axial and Large Rhombic Anisotropy, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53 (12), 5896–5898, DOI 10.1021/ic500916u.
- [82] V. V. NOVIKOV, A. A. PAVLOV, Y. V. NELYUBINA, M.-E. BOULON, O. A. VARZATSKII, Y. Z. VOLOSHIN, R. E. WINPENNY: A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (31), 9792–9795, DOI 10.1021/jacs.5b05739.
- [83] A. SINGH, K. N. SHRIVASTAVA: Optical-acoustic two-phonon relaxation in spin systems, *Phys. Status Solidi B*, **1979**, 95 (1), 273–277, DOI 10.1002/pssb.2220950131.
- [84] K. N. SHRIVASTAVA: Theory of Spin-Lattice Relaxation, *Phys. Status Solidi B*, **1983**, 117 (2), 437–458, DOI 10.1002/pssb.2221170202.
- [85] TURBOMOLE V7.1 2016, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [86] E. J. BAERENDS, D. E. ELLIS, P. ROS: Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I. The computational procedure, *Chem. Phys.*, **1973**, 2 (1), 41–51, DOI 10.1016/0301-0104(73)80059-x.
- [87] B. I. DUNLAP, J. W. D. CONNOLLY, J. R. SABIN: On some approximations in applications of $X\alpha$ theory, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71 (8), 3396–3402, DOI 10.1063/1.438728.
- [88] C. VAN ALSENOY: Ab initio calculations on large molecules: The multiplicative integral approximation, *J. Comput. Chem.*, **1988**, 9 (6), 620–626, DOI 10.1002/jcc.540090607.
- [89] A. D. BECKE: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38 (6), 3098–3100, DOI 10.1103/physreva.38.3098.
- [90] J. P. PERDEW: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33 (12), 8822–8824, DOI 10.1103/physrevb.33.8822.
- [91] F. WEIGEND, R. AHLRICHS: Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7 (18), 3297–3305, DOI 10.1039/b508541a.

- [92] V. VERYAZOV, P.-O. WIDMARK, L. SERRANO-ANDRÉS, R. LINDH, B. O. ROOS: 2MOL-CAS as a development platform for quantum chemistry software, *Int. J. Quantum Chem.*, **2004**, *100* (4), 626–635, DOI 10.1002/qua.20166.
- [93] F. AQUILANTE, J. AUTSCHBACH, R. K. CARLSON, L. F. CHIBOTARU, M. G. DELCEY, L. D. VICO, I. F. GALVÁN, N. FERRÉ, L. M. FRUTOS, L. GAGLIARDI, M. GARAVELLI, A. GIUSSANI, C. E. HOYER, G. L. MANNI, H. LISCHKA, D. MA, P.-Å. MALMQVIST, T. MÜLLER, A. NENOV, M. OLIVUCCI, T. B. PEDERSEN, D. PENG, F. PLASSER, B. PRITCHARD, M. REIHER, I. RIVALTA, I. SCHAPIRO, J. SEGARRA-MARTÍ, M. STENRUP, D. G. TRUHLAR, L. UNGUR, A. VALENTINI, S. VANCOILLIE, V. VERYAZOV, V. P. VYSOTSKIY, O. WEINGART, F. ZAPATA, R. LINDH: Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table, *J. Comput. Chem.*, **2016**, *37* (5), 506–541, DOI 10.1002/jcc.24221.
- [94] F. AQUILANTE, L. D. VICO, N. FERRÉ, G. GHIGO, P.-Å. MALMQVIST, P. NEOGRÁDY, T. B. PEDERSEN, M. PITOŇÁK, M. REIHER, B. O. ROOS, L. SERRANO-ANDRÉS, M. URBAN, V. VERYAZOV, R. LINDH: MOLCAS 7: The Next Generation, *J. Comput. Chem.*, **2010**, *31* (1), 224–247, DOI 10.1002/jcc.21318.
- [95] G. KARLSTRÖM, R. LINDH, P.-Å. MALMQVIST, B. O. ROOS, U. RYDE, V. VERYAZOV, P.-O. WIDMARK, M. COSSI, B. SCHIMMELPFENNIG, P. NEOGRÁDY, L. SEIJO: MOLCAS: a program package for computational chemistry, *Comp. Mater. Sci.*, **2003**, *28* (2), 222–239, DOI 10.1016/s0927-0256(03)00109-5.
- [96] P.-O. WIDMARK, P.-Å. MALMQVIST, B. O. ROOS: Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *77* (5), 291–306, DOI 10.1007/bf01120130.
- [97] B. O. ROOS, R. LINDH, P.-Å. MALMQVIST, V. VERYAZOV, P.-O. WIDMARK: New Relativistic ANO Basis Sets for Transition Metal Atoms, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109* (29), 6575–6579, DOI 10.1021/jp0581126.
- [98] B. O. ROOS, R. LINDH, P.-Å. MALMQVIST, V. VERYAZOV, P.-O. WIDMARK: Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108* (15), 2851–2858, DOI 10.1021/jp031064+.
- [99] D. CINČIĆ, B. KAITNER: Schiff base derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and liquid-assisted mechanochemical synthesis of its isostructural Cu(II) and Co(II) complexes, *Cryst-EngComm*, **2011**, *13*, 4351–4357, DOI 10.1039/C0CE00421A.
- [100] S. DUTTA, P. BISWAS, S. K. DUTTA, K. NAG: Methoxo-bridged diiron(III) complex of *m*-xylylenebis(acetylacetonate) showing remarkable thermal stability for encapsulated dichloromethane, *New J. Chem.*, **2009**, *33* (4), 847, DOI 10.1039/b818578f.
- [101] C. CHEN, H. CHEN, P. YAN, G. HOU, G. LI: Structure and electrochemistry of salen type cerium(IV) complexes tuned by multiform counterions, *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, *405*, 182–187, DOI 10.1016/j.ica.2013.05.014.
- [102] A. ROTH, A. BUCHHOLZ, M. GÄRTNER, A. MALASSA, H. GÖRLS, G. VAUGHAN, W. PLASS: Copper(II) and Nickel(II) Complexes of two Nitrogen-Functionalized *N*-Salicylidene Carbonic Acid Hydrazides: Molecular and Supramolecular Architectures, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633* (11-12), 2009–2018, DOI 10.1002/zaac.200700249.
- [103] F. H. ALLEN, O. KENNARD, D. G. WATSON, L. BRAMMER, A. G. ORPEN, R. TAYLOR: Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1–S19, DOI 10.1039/P298700000S1.
- [104] R. L. CARLIN: Magnetochemistry of Ions in the 4A_2 Electronic State, *Science*, **1985**, *227* (4692), 1291–1295, DOI 10.1126/science.227.4692.1291.

- [105] R. CARLIN: *Magnetochemistry*, **2012**, Springer Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-642-70733-9.
- [106] M. W. MAKINEN, L. C. KUO, M. B. YIM, G. B. WELLS, J. M. FUKUYAMA, J. E. KIM: Ground term splitting of high-spin cobalt²⁺ ion as a probe of coordination structure. 1. Dependence of the splitting on coordination geometry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107* (18), 5245–5255, DOI 10.1021/ja00304a035.
- [107] F. E. MABBS, D. J. MACHIN: *Magnetism and transition metal complexes*, **2008**, Dover Publications, ISBN: 978-0412112300.
- [108] A. LUNGI, F. TOTI, S. SANVITO, R. SESSOLI: Intra-molecular origin of the spin-phonon coupling in slow-relaxing molecular magnets, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 6051–6059, DOI 10.1039/C7SC02832F.
- [109] M. ATZORI, L. TESI, S. BENCI, A. LUNGI, R. RIGHINI, A. TASCHIN, R. TORRE, L. SORACE, R. SESSOLI: Spin Dynamics and Low Energy Vibrations: Insights from Vanadyl-Based Potential Molecular Qubits, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139* (12), 4338–4341, DOI 10.1021/jacs.7b01266.
- [110] A. ELMALI, Y. ELERMAN, I. SVOBODA, H. FUESS: trans-Bis[*N*-(4-bromophenyl)salicylaldiminato]cobalt(II), *Acta Cryst. C*, **1996**, *52* (3), 553–554, DOI 10.1107/S0108270195011875.
- [111] M. S. FATAFTAH, S. C. COSTE, B. VLAISAVLJEVICH, J. M. ZADROZNY, D. E. FREEDMAN: Transformation of the coordination complex [Co(C₃S₅)₂]²⁻ from a molecular magnet to a potential qubit, *Chem. Sci.*, **2016**, *7* (9), 6160–6166, DOI 10.1039/c6sc02170k.
- [112] B. RADZISZEWSKI: Ueber die Constitution des Lophins und verwandter Verbindungen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1882**, *15* (2), 1493–1496, DOI 10.1002/cber.18820150207.
- [113] B. RADZISZEWSKI: Ueber Glyoxalin und seine Homologe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1882**, *15* (2), 2706–2708, DOI 10.1002/cber.188201502245.
- [114] M. W. MAKINEN, M. B. YIM: Coordination environment of the active-site metal ion of liver alcohol dehydrogenase, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1981**, *78* (10), 6221–6225, DOI 10.1073/pnas.78.10.6221.
- [115] W. WERNSDORFER in: *Advances in Chemical Physics*, **2007**, John Wiley & Sons, Inc., 99–190, ISBN: 9780470141786, DOI 10.1002/9780470141786.ch3.
- [116] W. WERNSDORFER: From micro-to nano-SQUIDs: applications to nanomagnetism, *Supercond. Sci. Technol.*, **2009**, *22* (6), 064013, DOI 10.1088/0953-2048/22/6/064013.
- [117] W. WERNSDORFER, N. E. CHAKOV, G. CHRISTOU: Determination of the magnetic anisotropy axes of single-molecule magnets, *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*, 132413, DOI 10.1103/PhysRevB.70.132413.
- [118] S. SOTTINI, G. PONETI, S. CIATTINI, N. LEVESANOS, E. FERENTINOS, J. KRZYTEK, L. SORACE, P. KYRITSIS: Magnetic Anisotropy of Tetrahedral Co^{II} Single-Ion Magnets: Solid-State Effects, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55* (19), 9537–9548, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b00508.
- [119] X.-N. YAO, M.-W. YANG, J. XIONG, J.-J. LIU, C. GAO, Y.-S. MENG, S.-D. JIANG, B.-W. WANG, S. GAO: Enhanced magnetic anisotropy in a tellurium-coordinated cobalt single-ion magnet, *Inorg. Chem. Front.*, **2017**, *4*, 701–705, DOI 10.1039/c6qi00543h.
- [120] X.-N. YAO, J.-Z. DU, Y.-Q. ZHANG, X.-B. LENG, M.-W. YANG, S.-D. JIANG, Z.-X. WANG, Z.-W. OUYANG, L. DENG, B.-W. WANG, S. GAO: Two-Coordinate Co(II) Imido Complexes as Outstanding Single-Molecule Magnets, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139* (1), 373–380, DOI 10.1021/jacs.6b11043.

- [121] N. ALIAGA-ALCALDE, R. S. EDWARDS, S. O. HILL, W. WERNSDORFER, K. FOLTING, G. CHRISTOU: Single-molecule magnets: Preparation and properties of low symmetry $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{O}_2\text{CPh-R})_4(\text{dbm})_3]$ complexes with $S = 9/2$, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (39), 12503–12516, DOI 10.1021/ja047527m.
- [122] J. SHORTER: Die Hammett-Gleichung - und was daraus in fünfzig Jahren wurde, *Chem. unserer Zeit*, **1985**, 19 (6), 197–208, DOI 10.1002/ciuz.19850190604.
- [123] J. E. LEFFLER, E. GRUNWALD: *Rates and equilibria of organic reactions: as treated by statistical, thermodynamic and extrathermodynamic methods*, **2013**, Courier Corporation.
- [124] E. A. SUTURINA, J. NEHRKORN, J. M. ZADROZNY, J. LIU, M. ATANASOV, T. WEYHER-MÜLLER, D. MAGANAS, S. HILL, A. SCHNEGG, E. BILL, J. R. LONG, F. NEESE: Magneto-Structural Correlations in Pseudotetrahedral Forms of the $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ Complex Probed by Magnetometry, MCD Spectroscopy, Advanced EPR Techniques, and ab Initio Electronic Structure Calculations, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56 (5), 3102–3118, DOI 10.1021/acs.inorgchem.7b00097.
- [125] S. VAIDYA, S. TEWARY, S. K. SINGH, S. K. LANGLEY, K. S. MURRAY, Y. LAN, W. WERNSDORFER, G. RAJARAMAN, M. SHANMUGAM: What Controls the Sign and Magnitude of Magnetic Anisotropy in Tetrahedral Cobalt(II) Single-Ion Magnets?, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55 (19), 9564–9578, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b01073.
- [126] A. M. BRYAN, W. A. MERRILL, W. M. REIFF, J. C. FETTINGER, P. P. POWER: Synthesis, Structural, and Magnetic Characterization of Linear and Bent Geometry Cobalt(II) and Nickel(II) Amido Complexes: Evidence of Very Large Spin-Orbit Coupling Effects in Rigorously Linear Coordinated Co^{2+} , *Inorg. Chem.*, **2012**, 51 (6), 3366–3373, DOI 10.1021/ic2012414.
- [127] A. M. BRYAN, G. J. LONG, F. GRANDJEAN, P. P. POWER: Synthesis, Structural, Spectroscopic, and Magnetic Characterization of Two-Coordinate Cobalt(II) Aryloxides with Bent or Linear Coordination, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53 (5), 2692–2698.
- [128] D.-K. CAO, R.-H. WEI, X.-X. LI, Y.-W. GU: Multifunctional mononuclear bis-thienylethene-cobalt (II) complexes: structures, slow magnetic relaxation and photochromic behavior, *Dalton Transactions*, **2015**, 44 (12), 5755–5762, DOI 10.1039/c4dt04035j.
- [129] L. SMOLKO, J. CERNAK, M. DUSEK, J. MIKLOVIC, J. TITIS, R. BOCA: Three tetracoordinate Co(II) complexes $[\text{Co}(\text{biq})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) with easy-plane magnetic anisotropy as field-induced single-molecule magnets, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 17565–17571, DOI 10.1039/C5DT02827B.
- [130] S. MUKERJEE, K. SKOGERSON, S. DEGALA, J. P. CARADONNA: Skirting the oxo-wall: characterization and catalytic reactivity of binuclear $\text{Co}^{2+/3+}$ 1, 2-bis (2-hydroxybenzamido) benzene complexes with comparison to their isostructural $\text{Fe}^{2+/3+}$ analogs. Implications of d-electron count on oxygen atom transfer catalysis, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 297 (1), 313–329, DOI 10.1016/S0020-1693(99)00431-4.
- [131] I. NEMEC, R. HERCHEL, M. KERN, P. NEUGEBAUER, J. van SLAGEREN, Z. TRÁVNÍČEK: Magnetic Anisotropy and Field-induced Slow Relaxation of Magnetization in Tetracoordinate Co^{II} Compound $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{-im})_2\text{Cl}_2]$, *Materials*, **2017**, 10 (3), 249, DOI 10.3390/ma10030249.
- [132] L. SMOLKO, J. ČERNÁK, J. KUCHÁR, C. RAJNÁK, J. TITIŠ, R. BOČA: Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Mononuclear Tetracoordinate Cobalt(II) Complexes Containing a Neocuproine Ligand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2017 (24), 3080–3086, DOI 10.1002/ejic.201700293.

- [133] I. NEMEC, R. HERCHEL, Z. TRÁVNÍČEK: Suppressing of slow magnetic relaxation in tetra-coordinate Co(II) field-induced single-molecule magnet in hybrid material with ferromagnetic barium ferrite, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 10761, DOI 10.1038/srep10761.
- [134] R. BRUNO, J. VALLEJO, N. MARINO, G. DE MUNNO, J. KRZYTEK, J. CANO, E. PARDO, D. ARMENTANO: Cytosine Nucleobase Ligand: A Suitable Choice for Modulating Magnetic Anisotropy in Tetrahedrally Coordinated Mononuclear Co^{II} Compounds, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56* (4), 1857–1864, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02448.
- [135] R. BOČA, J. MIKLOVIČ, J. TITIŠ: Simple Mononuclear Cobalt(II) Complex: A Single-Molecule Magnet Showing Two Slow Relaxation Processes, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53* (5), 2367–2369, DOI 10.1021/ic5000638.
- [136] M. R. SABER, K. R. DUNBAR: Ligands effects on the magnetic anisotropy of tetrahedral cobalt complexes, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 12266–12269, DOI 10.1039/C4CC05724D.
- [137] S. VAIDYA, S. K. SINGH, P. SHUKLA, K. ANSARI, G. RAJARAMAN, M. SHANMUGAM: Role of Halide Ions in the Nature of the Magnetic Anisotropy in Tetrahedral Co^{II} Complexes, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23* (40), 9546–9559, DOI 10.1002/chem.201606031.
- [138] E. CARL, S. DEMESHKO, F. MEYER, D. STALKE: Triimidosulfonates as Acute Bite-Angle Chelates: Slow Relaxation of the Magnetization in Zero Field and Hysteresis Loop of a Co^{II} Complex, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21* (28), 10109–10115, DOI 10.1002/chem.201406083.
- [139] D. SWENSON, N. C. BAENZIGER, D. COUCOUVANIS: Tetrahedral mercaptide complexes. Crystal and molecular structures of [(C₆H₅)₄P]₂M(SC₆H₅)₄ complexes (M = cadmium(II), zinc(II), nickel(II), cobalt(II), and manganese(II)), *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100* (6), 1932–1934, DOI 10.1021/ja00474a053.
- [140] M. S. FATAFTAH, J. M. ZADROZNY, D. M. ROGERS, D. E. FREEDMAN: A Mononuclear Transition Metal Single-Molecule Magnet in a Nuclear Spin-Free Ligand Environment, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53* (19), 10716–10721, DOI 10.1021/ic501906z.
- [141] L. M. GILBY, B. PIGGOTT: The synthesis and X-ray structure of cobalt (II) complexes of iminobis (phosphinechalcogenides), [Co{N(XPR₂)₂–X, X'}₂] (X = S or Se; R = Ph or Pr i), *Polyhedron*, **1999**, *18* (7), 1077–1082, DOI 10.1016/S0277-5387(98)00397-0.
- [142] Y.-Y. ZHU, F. LIU, J.-J. LIU, Y.-S. MENG, S.-D. JIANG, A.-L. BARRA, W. WERNSDORFER, S. GAO: Slow Magnetic Relaxation in Weak Easy-Plane Anisotropy: the Case of a Combined Magnetic and HFEPR Study, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56* (2), 697–700, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b01972.

Zusätzliche Informationen zu den Komplexen mit naphthalidenbasierenden Liganden

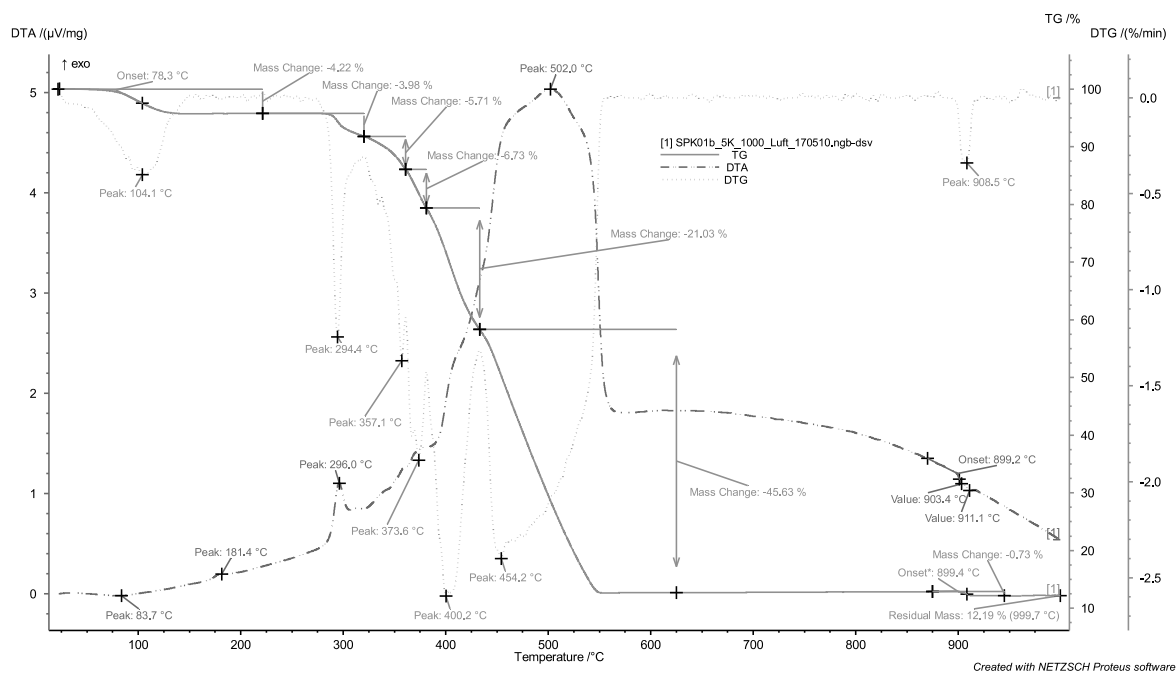


Abbildung A.1: Mittels Thermogravimetrie erhaltene Messkurven für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$.

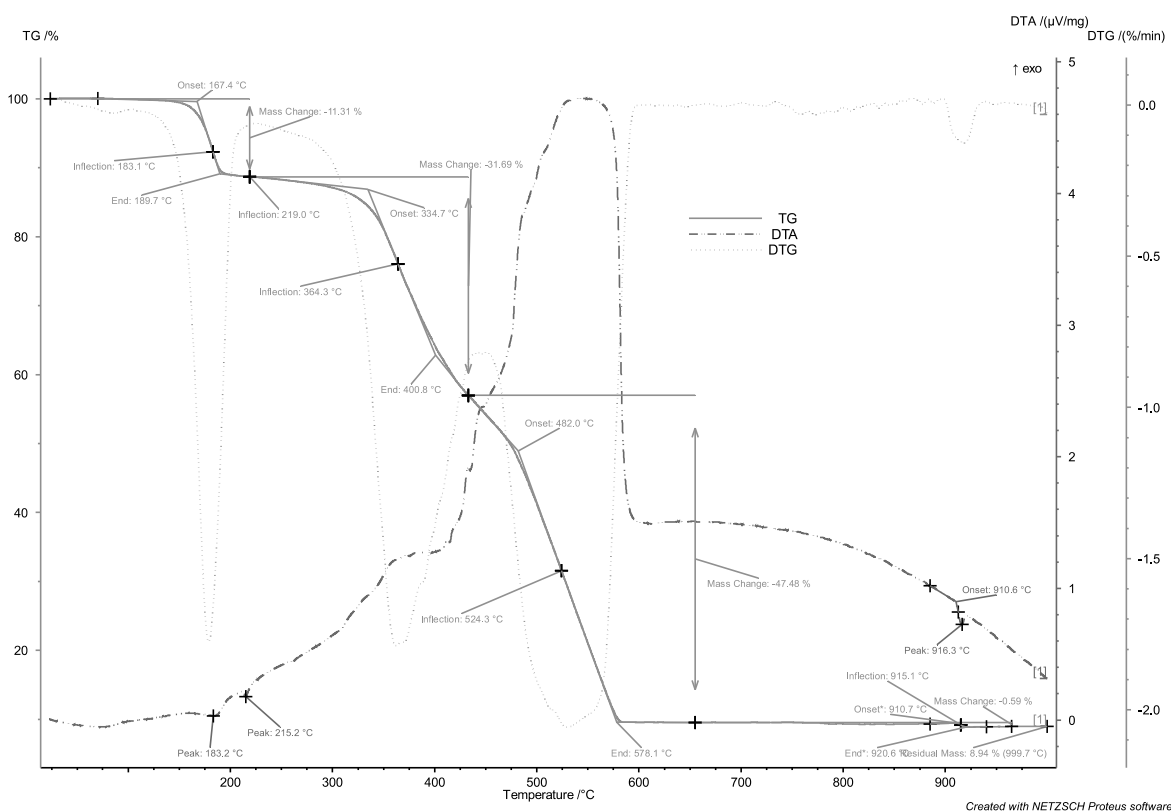


Abbildung A.2: Mittels Thermogravimetrie erhaltene Messkurven für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Tabelle A.1: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$.

	$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$	$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$
Summenformel	$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{CoN}_2\text{O}_2$
$M / \text{g mol}^{-1}$	577,69	703,67
Kristallgröße / mm	$0,210 \times 0,082 \times 0,062$	$0,044 \times 0,042 \times 0,038$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$C2/c$
a / pm	2372,71(2)	2534,89(7)
b / pm	878,78(1)	881,26(2)
c / pm	1707,23(2)	1602,15(3)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	106,217(1)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / 10^6 \text{pm}^3$	3559,73(7)	3436,63(14)
Z	4	4
T / K	133(2)	133(2)
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,345	1,360
F(000)	1500	1460
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0,670	0,543
gemessener Θ -Bereich / $^\circ$	$2,47 \leq \Theta \leq 27,51$	$2,46 \leq \Theta \leq 27,45$
gemessene Reflexe	22987	11933
unabhängig Reflexe (R_{int})	8159 (0,0272)	3903 (0,0243)
Anzahl der Parameter	448	295
<i>Goodness-of-fit</i> F^2	1,039	1,078
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0345$; $wR_2 = 0,0811$	$R_1 = 0,0303$; $wR_2 = 0,0689$
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0375$; $wR_2 = 0,0831$	$R_1 = 0,0329$; $wR_2 = 0,0705$

Tabelle A.2: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$.

	$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$
Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{CoN}_4$
$M / \text{g mol}^{-1}$	788,59	641,49
Kristallgröße / mm	$0,045 \times 0,042 \times 0,038$	$0,066 \times 0,054 \times 0,047$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
a / pm	937,95(2)	2473,95(6)
b / pm	1033,51(2)	897,06(2)
c / pm	2030,76(4)	1271,96(3)
$\alpha / ^\circ$	100,131(1)	90
$\beta / ^\circ$	92,952(1)	105,023(2)
$\gamma / ^\circ$	107,721(1)	90
$V / 10^6 \text{pm}^3$	1834,31(6)	2726,36
Z	2	4
T / K	133(2)	133(2)
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,428	1,563
$F(000)$	814	1316
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0,658	0,688
gemessener Θ -Bereich / $^\circ$	$2,15 \leq \Theta \leq 27,42$	$2,43 \leq \Theta \leq 27,51$
gemessene Reflexe	14002	9127
unabhängig Reflexe (R_{int})	8164 (0,0171)	3127 (0,0301)
Anzahl der Parameter	623	248
Goodness-of-fit F^2	1,062	1,092
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0334$; $wR_2 = 0,0797$	$R_1 = 0,0636$; $wR_2 = 0,1860$
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0370$; $wR_2 = 0,0826$	$R_1 = 0,0697$; $wR_2 = 0,1911$

Tabelle A.3: Abstände in pm und Winkel in ° gebildet durch H... π -Wechselwirkungen in [Co(*pin*^{Me₃})₂].

	CH...Zentroid	\angle C–H...Zentroid
H6AA	265,2	142
H14A	286,7	159
H20D	288,2	110
H3BA	281,9	150
H7BA	286,2	147
H8BA	279,5	150
H1CA ^a	279,1 / 272,0	149 / 160
H1CB ^a	296,0 / 278,8	135 / 159

^aAngabe der Werte für die zwei Fehlordnungen.**Tabelle A.4:** Vergleich der während dieser Arbeit erhaltenen Struktur von [Co(*pin*^{Ph})₂] mit der literaturbekannten.

	Literatur ^[99]	[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂]
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
	<i>Zelle</i>	
<i>a</i> / pm	2538,08(13)	2534,89(7)
<i>b</i> / pm	883,92(4)	881,26(2)
<i>c</i> / pm	1626,56(10)	1602,15(3)
α / °	90	90
β / °	105,756(6)	106,217(1)
γ / °	90	90
<i>T</i> / K	293	133
	SHAPE	
<i>S</i> (<i>T</i> _d)	4,927	4,801
<i>S</i> (<i>D</i> _{4h})	15,454	15,676
Φ (<i>T</i> _d → <i>D</i> _{4h})	65,6	66,1
ζ	64,8	65,3

Tabelle A.5: Gemessene Abstände und Winkel für die intramolekularen Wechselwirkungen in [Co(*pin*^{Ph})₂] \cdot CH₂Cl₂.

<i>CH...π-Wechselwirkungen</i>	
CH...Zentroid	270,4 pm
\angle C–H...Zentroid	154°
<i>lone-pair (O)...π-Wechselwirkungen</i>	
O1...Zentroid	319,9 pm
\angle H...O1...Zentroid	163°

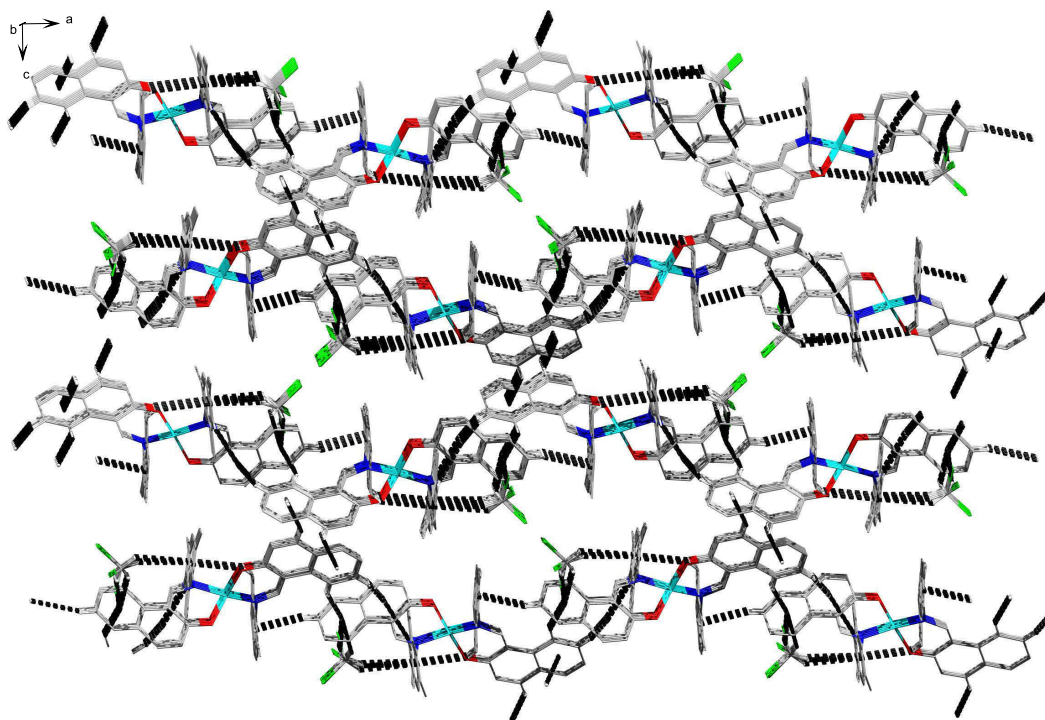


Abbildung A.3: Darstellung der Packung der Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ mit Sicht entlang der kristallographischen b -Achse. Schwarz gestrichelte Linien repräsentieren $\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen. Wasserstoffatome, die nicht in Wechselwirkungen einbezogen wurden, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

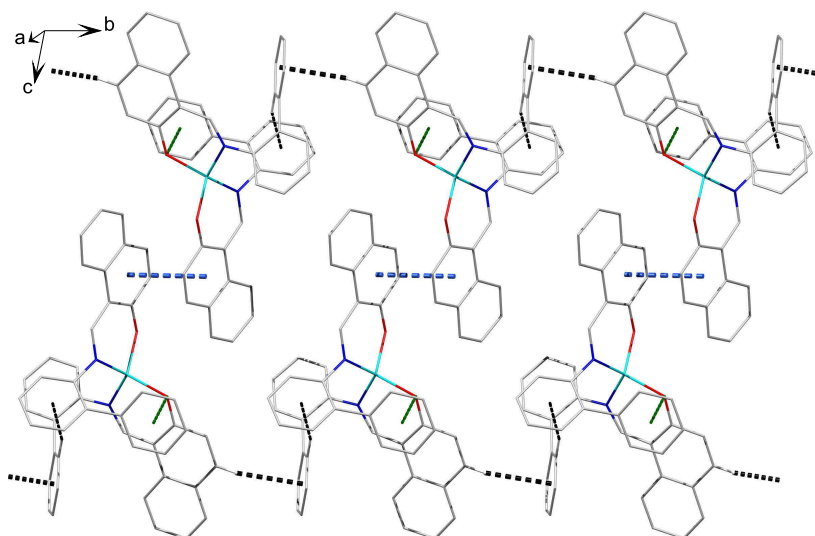


Abbildung A.4: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkung, die zur Bildung einer kettenähnlichen Anordnung entlang der kristallographischen b -Achse in $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ führen. Schwarz gestrichelte Linien repräsentieren intermolekulare $\text{CH}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ($\text{CH}\cdots\text{Zentroid}$ 282,2 pm; $\angle \text{C}-\text{H}\cdots\text{Zentroid}$ 156°), blau gestrichelte Linien $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen (Abstand der Ebenen: 343,8 pm; $\text{Zentroid}\cdots\text{Distanz}$ 366,2 pm). Dünne gestrichelte Linien zeigen die in Abbildung 5.1c dargestellten intramolekularen Wechselwirkungen. Dichlormethanmoleküle und nicht in Wechselwirkungen einbezogene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

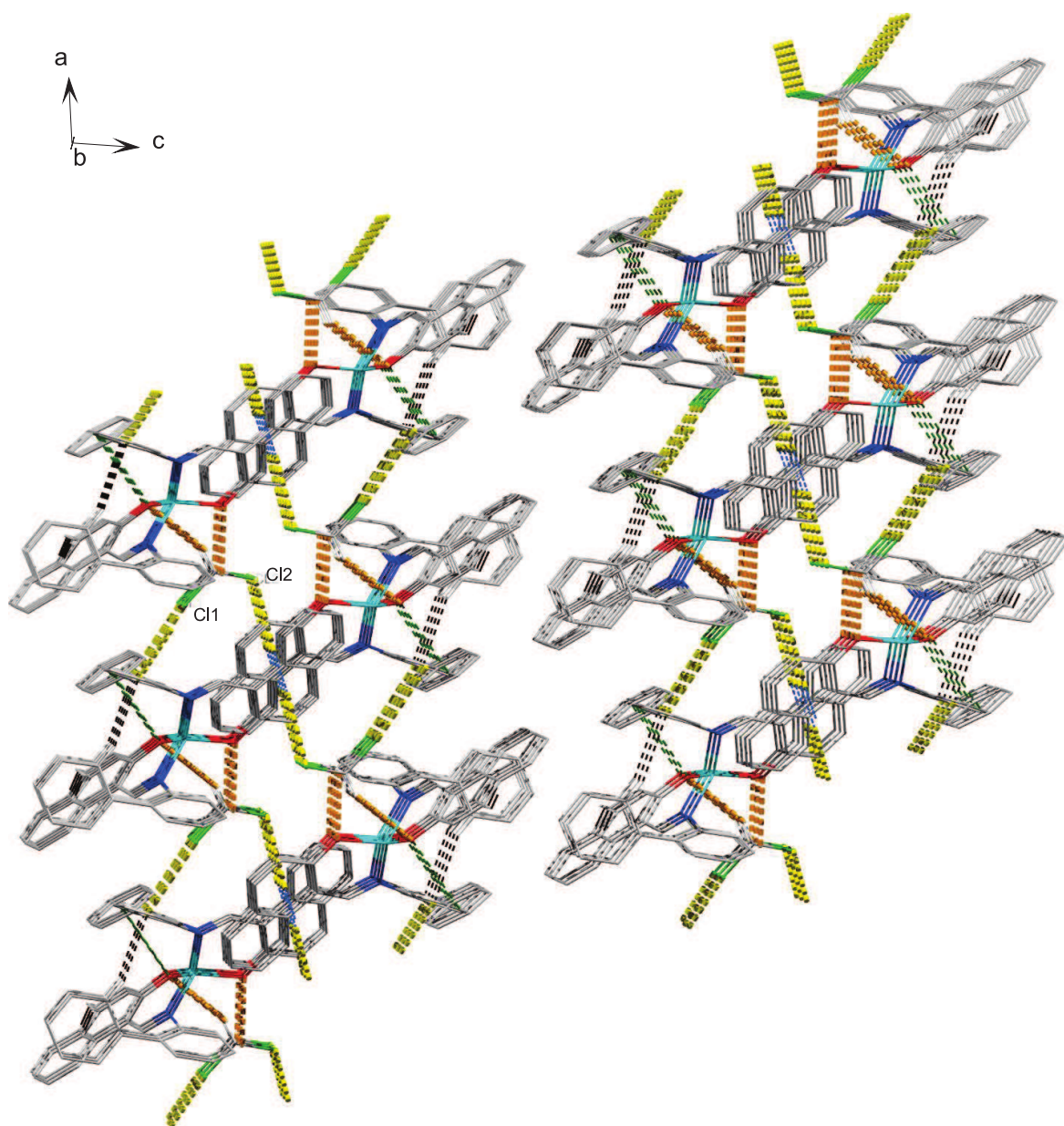


Abbildung A.5: Darstellung der Packung der Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit Sicht entlang der kristallographischen b -Achse. Gelb gestrichelte Linien zeigen *lone-pair(Cl)··· π* -Wechselwirkungen ($\text{Cl1} \cdots \text{Zentroid } 391,3 \text{ pm}$; $\angle \text{C}-\text{Cl1} \cdots \text{Zentroid } 156^\circ$ und $\text{Cl2} \cdots \text{Zentroid } 371,6 \text{ pm}$; $\angle \text{C}-\text{Cl2} \cdots \text{Zentroid } 87^\circ$). Dünne gestrichelte Linien zeigen die in den Abbildungen 5.1c und A.4 dargestellten Wechselwirkungen. Wasserstoffatome, die nicht in Wechselwirkungen einbezogen sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

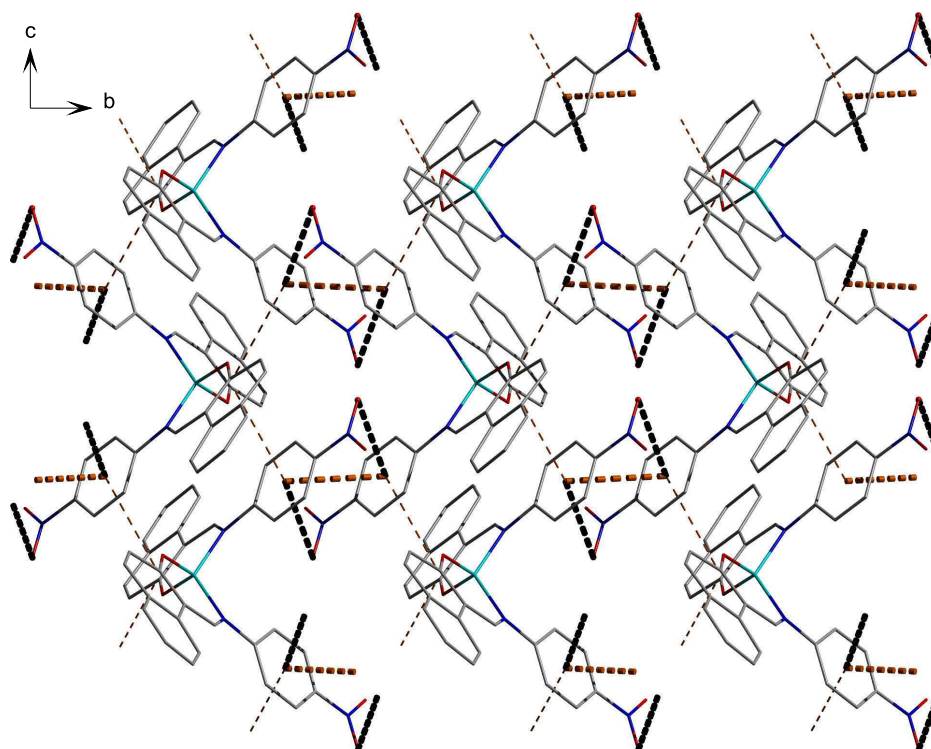


Abbildung A.6: Darstellung der $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (dicke orange gestrichelte Linien) in Komplex $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$. Der Zentroid-Zentroid-Abstand beträgt 379,2 pm, der Abstand der Aromatenebenen 334,6 pm. Dicke schwarz gestrichelte Linien zeigen $\text{lone-pair} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen mit einem Abstand $\text{O} \cdots \text{Zentroid}$ von 384,3 pm und $\angle \text{N-O} \cdots \text{Zentroid}$ von 78° . Dünne gestrichelte Linien repräsentieren die in Abbildung 5.2 gezeigten Wechselwirkungen.

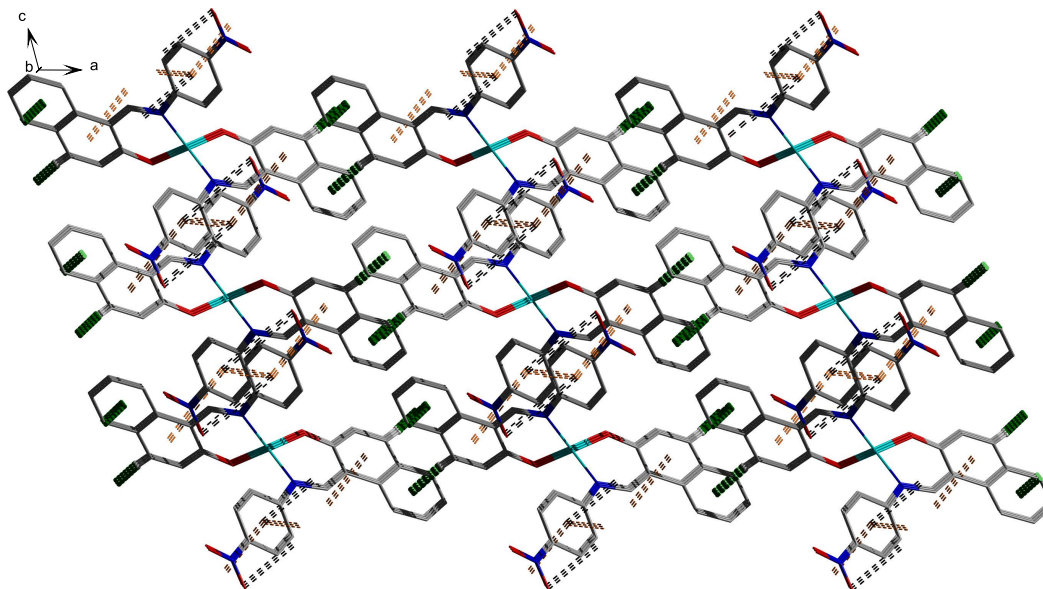


Abbildung A.7: Darstellung der Vernetzung der Ebenen durch $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (dicke gestrichelte grüne Linien) in Komplex $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$ mit einem Abstand $\text{CH} \cdots \text{Zentroid}$ von 284,0 pm und $\angle \text{C-H} \cdots \text{Zentroid}$ von 167° . Dünne gestrichelte Linien repräsentieren die in Abbildung 5.2 und A.6 gezeigten Wechselwirkungen.

Tabelle A.6: Ausgewählte Bindungswinkel in ° der Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet.

	O1-Co-N1	O1A-Co-N1A O2-Co-N2	O1-Co-N2	O1A-Co-N1 O2-Co-N1	N1-Co-N1A N1-Co-N2	O1-Co-O1A O1-Co-O2
[Co(<i>pin</i> ^{Me₃}) ₂]	92,76(7)	93,54(7)	117,24(7)	114,65(7)	120,96(7)	119,99(7)
[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂]	93,00(4)		133,88(4)		106,47(7)	102,95(6)
[Co(<i>pin</i> ^{Ph}) ₂]·CH ₂ Cl ₂	93,51(5)	93,55(5)	131,88(5)	117,98(5)	115,26(5)	106,36(5)
[Co(<i>pin</i> ^{NO₂}) ₂]	93,94(10)		115,71(10)		123,61(15)	115,75(17)

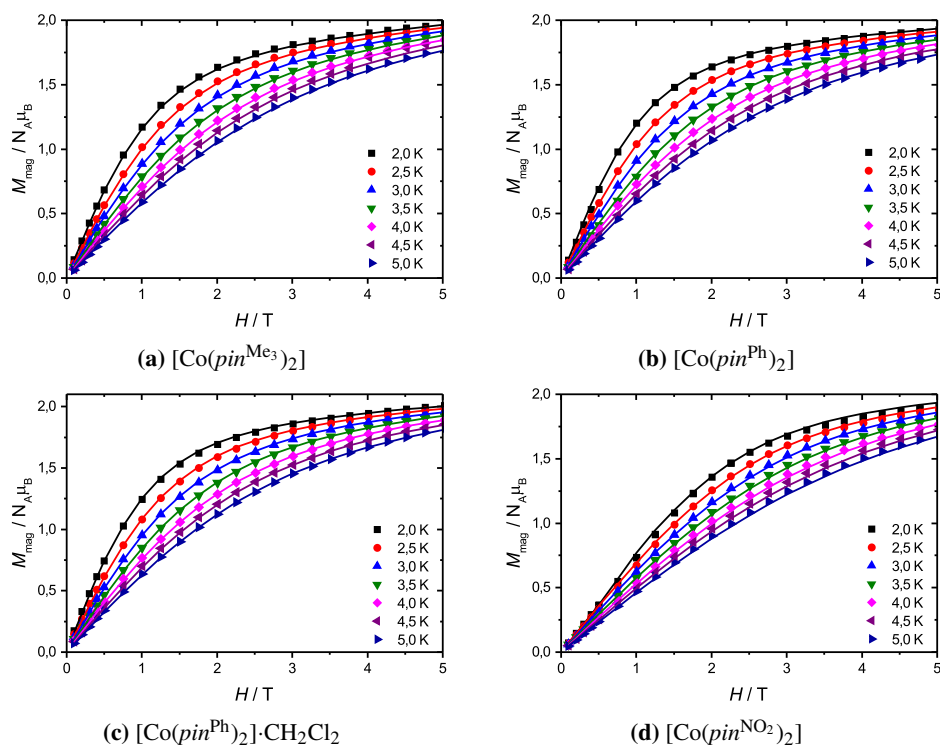


Abbildung A.8: Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen für die Komplexe mit naphthalidenbasierenden Liganden. Linien repräsentieren die simulierten Werte mit den Parametern aus PHI (Tabelle 5.3) für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$, $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ sowie aus DAVE (Tabelle 5.4) für $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$.

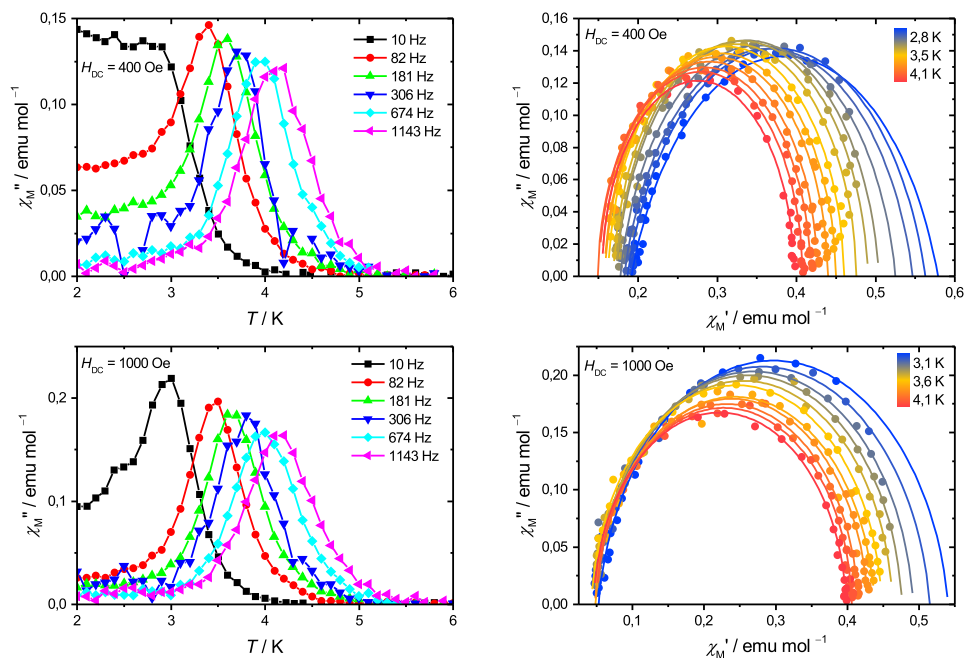


Abbildung A.9: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

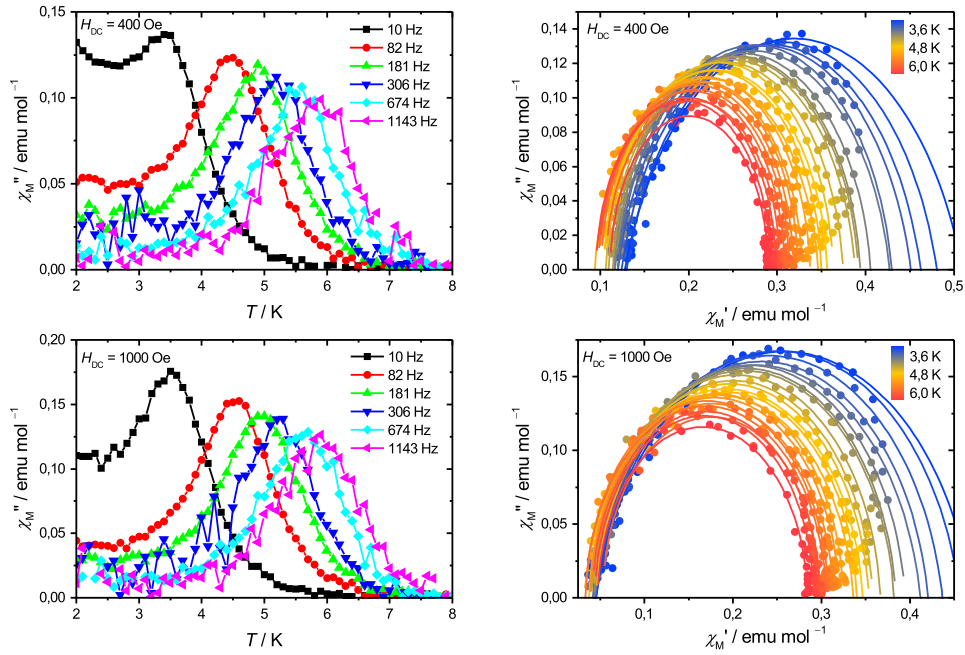


Abbildung A.10: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

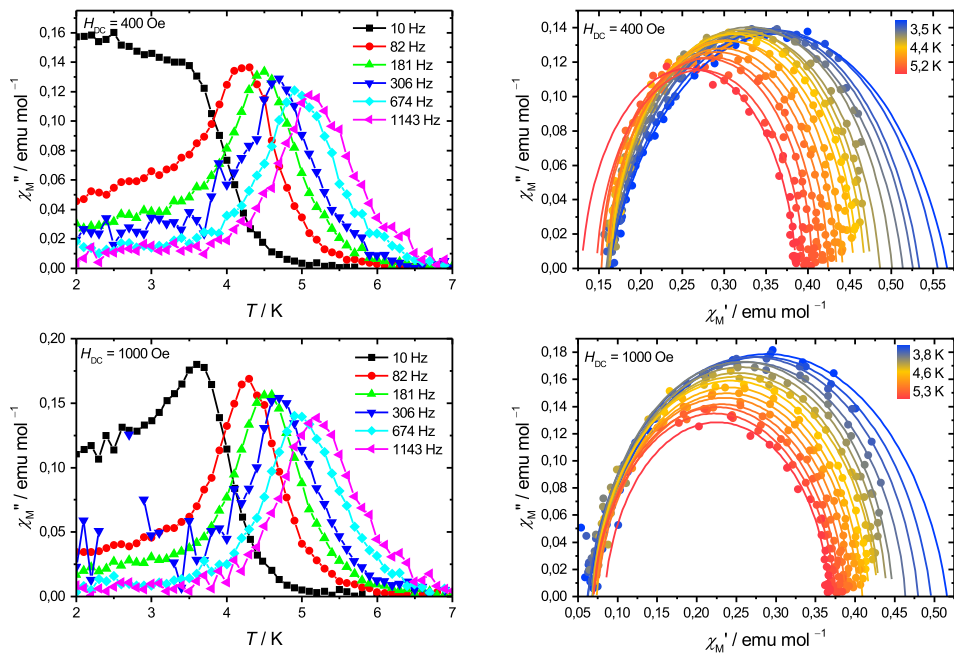


Abbildung A.11: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei verschiedenen externen Feldern.

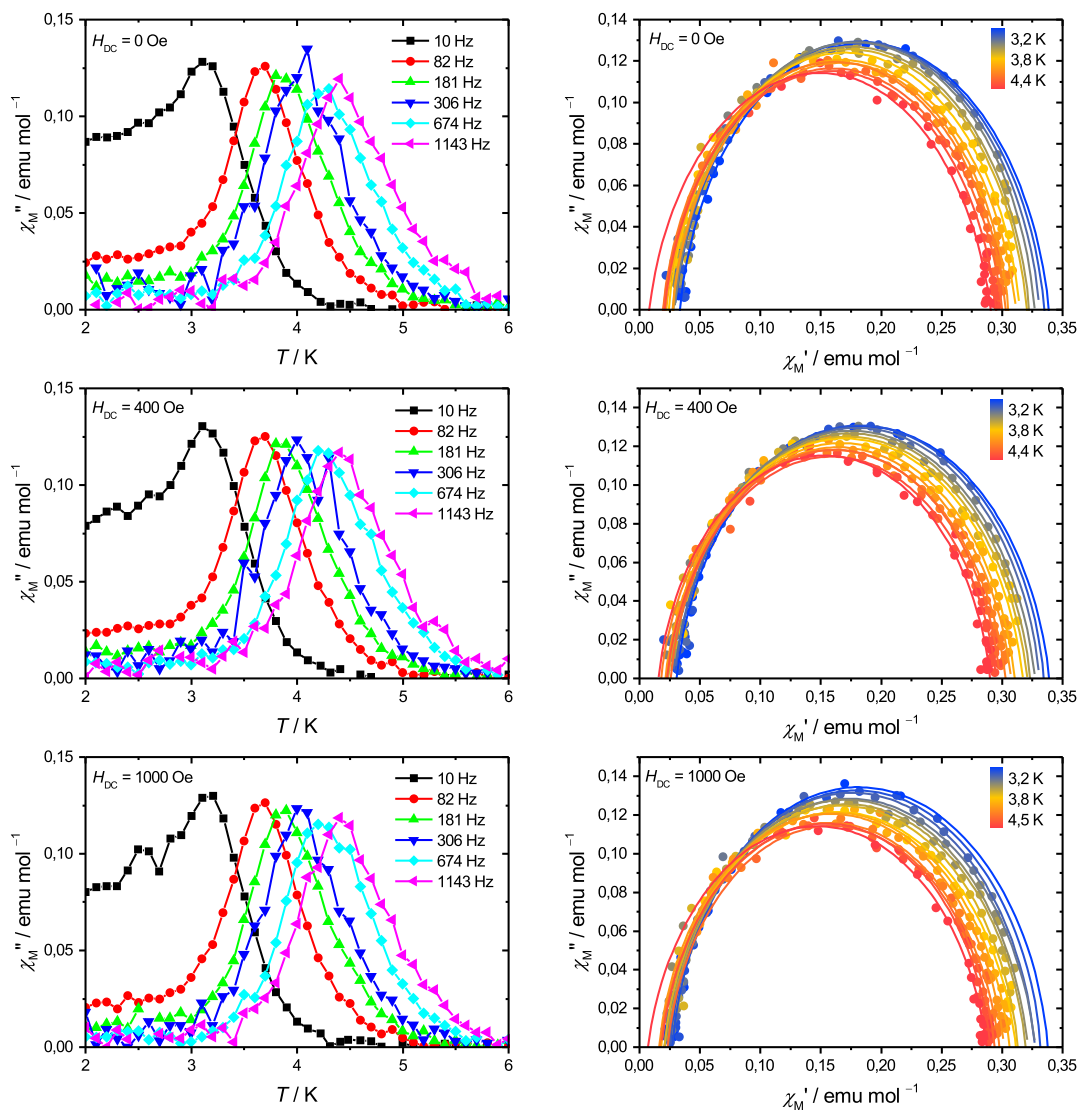


Abbildung A.12: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

Zusätzliche Informationen zu den Komplexen mit salicylidenbasierenden Liganden

Tabelle B.1: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von $[\text{Co}(\text{pmp})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$.

	$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{O}_2$
$M / \text{g mol}^{-1}$	451,37	603,55
Kristallgröße / mm	$0,122 \times 0,078 \times 0,066$	$0,088 \times 0,082 \times 0,080$
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pbcn$
a / pm	936,31(5)	2021,52(4)
b / pm	1079,24(5)	895,92(2)
c / pm	1220,73(6)	1583,27(3)
$\alpha / ^\circ$	66,959(2)	90
$\beta / ^\circ$	68,554(3)	90
$\gamma / ^\circ$	78,113(3)	90
$V / 10^6 \text{pm}^3$	1053,70(9)	2867,49(10)
Z	2	4
T / K	133(2)	133(2)
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,423	1,398
$F(000)$	466	1252
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0,840	0,637
gemessener Θ -Bereich / $^\circ$	$1,91 \leq \Theta \leq 27,36$	$2,49 \leq \Theta \leq 27,48$
gemessene Reflexe	10504	19230
unabhängig Reflexe (R_{int})	3975 (0,0334)	3290 (0,0713)
Anzahl der Parameter	360	251
<i>Goodness-of-fit</i> F^2	1,063	1,104
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0407$; $wR_2 = 0,0873$	$R_1 = 0,0549$; $wR_2 = 0,1234$
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0494$; $wR_2 = 0,0922$	$R_1 = 0,0725$; $wR_2 = 0,1328$

Tabelle B.2: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$.

	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{CoN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{CoN}_4\text{O}_2$
$M / \text{g mol}^{-1}$	589,14	537,51
Kristallgröße / mm	$0,078 \times 0,048 \times 0,042$	$0,044 \times 0,034 \times 0,028$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2/c$	$P\bar{1}$
a / pm	1650,93(3)	1012,42(3)
b / pm	877,34(1)	1646,96(4)
c / pm	1684,88(3)	1738,38(4)
$\alpha / ^\circ$	90	115,052(1)
$\beta / ^\circ$	97,145(1)	95,934(2)
$\gamma / ^\circ$	90	98,372(1)
$V / 10^6 \text{pm}^3$	2421,47(7)	2553,50(11)
Z	4	4
T / K	133(2)	133(2)
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,616	1,398
$F(000)$	1188	1124
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1,179	0,708
gemessener Θ -Bereich / $^\circ$	$2,32 \leq \Theta \leq 27,47$	$2,24 \leq \Theta \leq 27,45$
gemessene Reflexe	18086	14985
unabhängig Reflexe (R_{int})	5546 (0,0279)	11196 (0,0260)
Anzahl der Parameter	381	907
Goodness-of-fit F^2	1,047	1,133
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0282$; $wR_2 = 0,0644$	$R_1 = 0,0553$; $wR_2 = 0,1066$
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0367$; $wR_2 = 0,0666$	$R_1 = 0,0702$; $wR_2 = 0,1161$

Tabelle B.3: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$.

	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{CoN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$
$M / \text{g mol}^{-1}$	479,42	520,25
Kristallgröße / mm	$0,07 \times 0,06 \times 0,05$	$0,068 \times 0,052 \times 0,044$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$
a / pm	2202,47(9)	2204,31(4)
b / pm	846,69(3)	858,03(1)
c / pm	1186,44(5)	1163,11(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	95,495(3)	95,403(1)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / 10^6 \text{pm}^3$	2202,32(15)	2190,09(6)
Z	4	4
T / K	133(2)	133(2)
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,446	1,578
$F(000)$	996	1060
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0,808	1,056
gemessener Θ -Bereich / $^\circ$	$2,58 \leq \Theta \leq 27,54$	$2,55 \leq \Theta \leq 27,48$
gemessene Reflexe	7247	7700
unabhängig Reflexe (R_{int})	2522 (0,0281)	2510 (0,0201)
Anzahl der Parameter	198	186
$\text{Goodness-of-fit } F^2$	1,104	1,049
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0316; wR_2 = 0,0730$	$R_1 = 0,0238; wR_2 = 0,0588$
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0357; wR_2 = 0,0752$	$R_1 = 0,0253; wR_2 = 0,0597$

Tabelle B.4: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$.

$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_6$
$M / \text{g mol}^{-1}$	541,37
Kristallgröße / mm	$0,032 \times 0,032 \times 0,028$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a / pm	2226,54(9)
b / pm	829,92(5)
c / pm	1208,01(7)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	96,432(3)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / 10^6 \text{pm}^3$	2216,2(2)
Z	4
T / K	133(2)
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,621
F(000)	1108
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0,828
gemessener Θ -Bereich / $^\circ$	$2,62 \leq \Theta \leq 27,46$
gemessene Reflexe	7677
unabhängig Reflexe (R_{int})	2529 (0,0452)
Anzahl der Parameter	204
Goodness-of-fit F^2	1,167
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0461$; $wR_2 = 0,0931$
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0542$; $wR_2 = 0,0967$

Tabelle B.5: Abstände in pm und Winkel in $^\circ$ gebildet durch intermolekularen Wechselwirkungen für die Komplexen $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$, $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$ und $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$.

	$\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen		$\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen	
	entlang c -Achse	entlang b -Achse	$\text{CH} \cdots \text{Zentroid}$	$\angle \text{C-H} \cdots \text{Zentroid}$
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	369,8	371,1	351,6	154,0
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$	373,3	383,5	365,4	157,7
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$	367,1	372,4	354,3	159,2
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	370,1	366,2	331,1	157,3

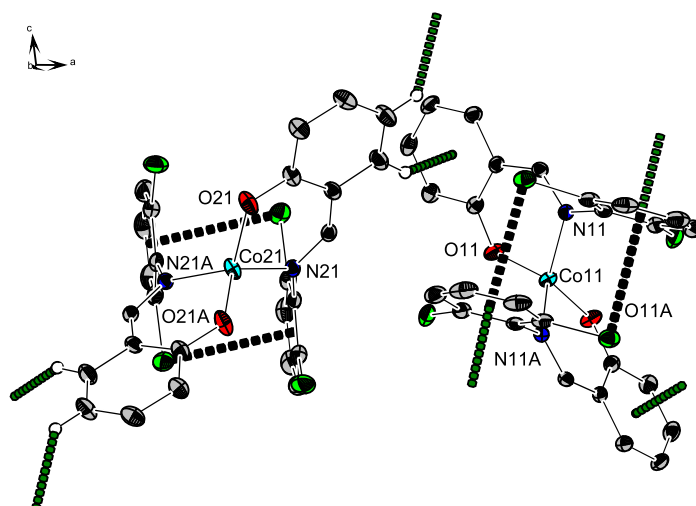


Abbildung B.1: Darstellung der Molekülstruktur und intermolekularen Wechselwirkungen in Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$. Atome mit dem Suffix A kennzeichnen symmetrieäquivalente Atome. Die Nomenklatur der Atome erfolgte nach dem Schema *Coni*, wobei n die Nummerierung der kristallographisch unabhängigen Moleküle und i die Nummerierung der Atome ist. Schwarz gestrichelte Linien kennzeichnen $\text{Cl} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen ($n = 1$: $\text{Cl} \cdots$ Zentroid 334,6 pm, $\angle \text{C}-\text{Cl} \cdots$ Zentroid $80,3^\circ$; $n = 2$ $\text{Cl} \cdots$ Zentroid 345,9 pm, $\angle \text{C}-\text{Cl} \cdots$ Zentroid $81,9^\circ$). Grün gestrichelte Linien kennzeichnen $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen ($\text{H}24 \cdots$ Zentroid 297,9 pm, $\angle \text{C}-\text{H} \cdots$ Zentroid $137,4^\circ$; $\text{H}25 \cdots$ Zentroid: 269,2 pm, $\angle \text{C}-\text{H} \cdots$ Zentroid $144,3^\circ$). Thermische Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome, die nicht mit andern Atomen wechselwirken, wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet.

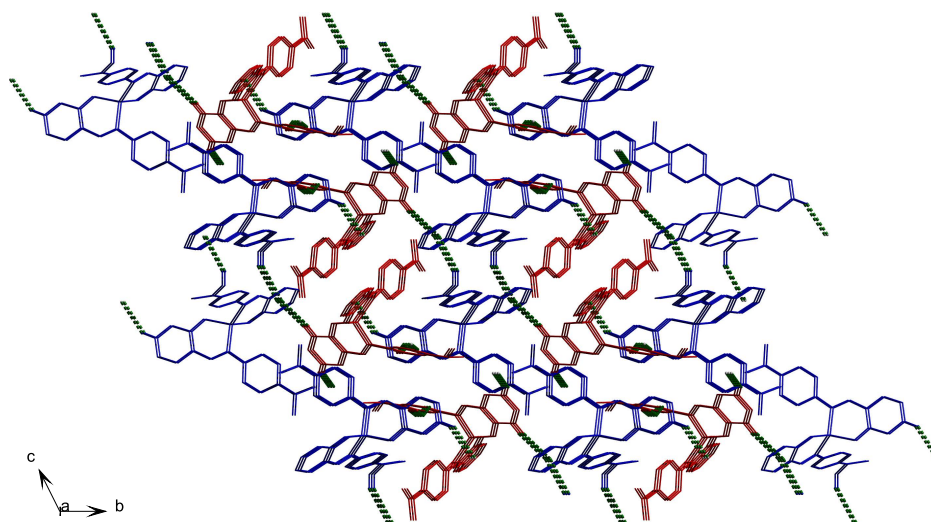


Abbildung B.2: Repräsentation der Packung von Verbindung $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ mit Sicht auf die kristallographische a -Achse. Rote Moleküle zeigen Komplexe mit $n = 1$, blaue Moleküle Komplexe mit $n = 2$. Grün gestrichelte Linien stellen $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen dar. Wasserstoffatome, die nicht in diese Wechselwirkungen involviert sind, wurden zur übersichtlicheren Darstellung nicht abgebildet.

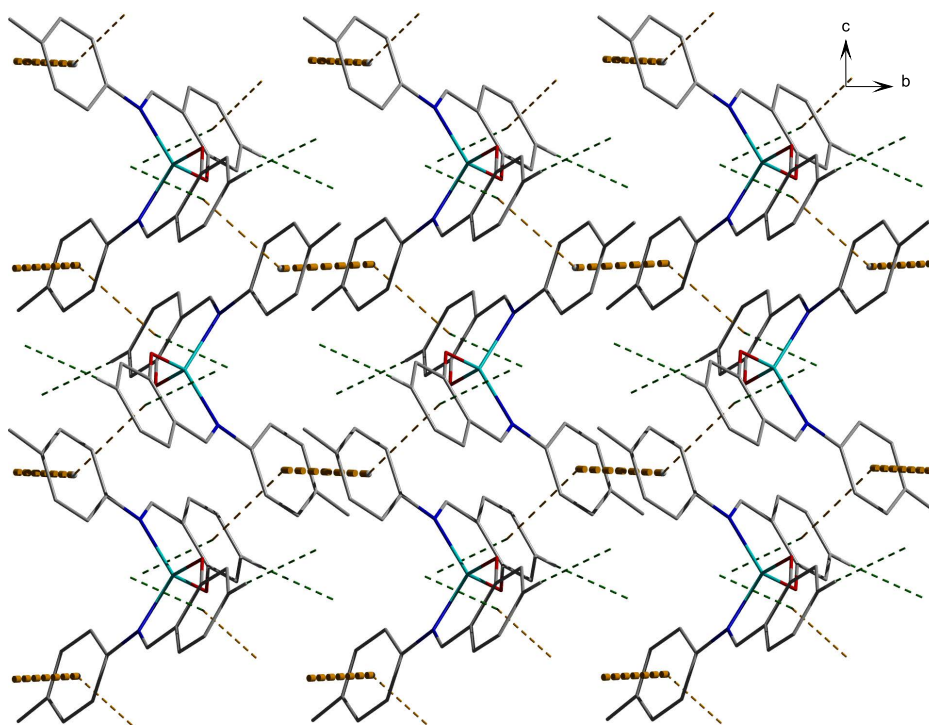


Abbildung B.3: Darstellung der $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (dicke gestrichelte orange Linien) in Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$, die zur Ausbildung der Ebene entlang der kristallographischen b - und c -Achse führen. Dünne gestrichelte Linien repräsentieren die in Abbildung 5.10 gezeigten Wechselwirkungen.

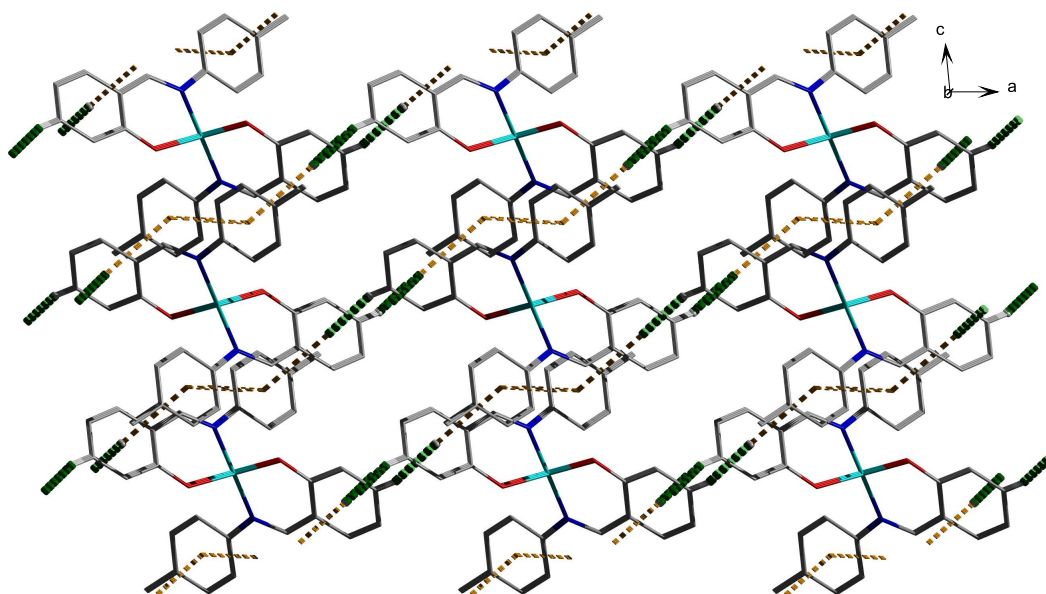


Abbildung B.4: Darstellung der Vernetzung der Ebenen durch $\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (dicke gestrichelte grüne Linien) in Komplex $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$. Dünne gestrichelte Linien repräsentieren die in Abbildung 5.10 und B.3 gezeigten Wechselwirkungen.

Tabelle B.6: Ausgewählte Bindungswinkel in ° der Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet. Im gegebenen Fall unterscheidet n zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

	O1-Co-N1	O1A-Co-N1A O2-Co-N2	O1-Co-N2	O1A-Co-N1 O2-Co-N1	N1-Co-N1A N1-Co-N2	O1-Co-O1A O1-Co-O2
[Co(<i>mp</i>) ₂]	94,92(7)	96,63(7)	118,45(7)	120,61(7)	113,14(7)	114,77(7)
[Co(<i>mp</i> ^{Ph}) ₂]	94,83(8)		128,37(9)		108,81(12)	105,45(12)
[Co(<i>mp</i> ^{Cl₂}) ₂]						
$n = 1$	96,30(5)		127,33(6)		107,04(8)	105,94(8)
$n = 2$	96,75(5)		122,31(6)		110,51(8)	110,23(8)
[Co(<i>mp</i> ^{NMe₂}) ₂]						
$n = 1$	95,88(10)	95,64(9)	124,05(10)	120,12(10)	113,60(10)	109,48(10)
$n = 2$	97,12(9)	97,54(9)	112,39(10)	113,74(9)	119,50(10)	117,93(9)
[Co(<i>mp</i> ^{Me}) ₂]	97,43(5)		109,24(5)		121,54(8)	123,96(7)
[Co(<i>mp</i> ^{Br}) ₂] ^[110]	96,75(14)		111,59(14)		120,8(2)	121,1(2)
[Co(<i>mp</i> ^{Cl}) ₂]	97,36(4)		110,99(4)		119,49(7)	122,28(6)
[Co(<i>mp</i> ^{NO₂}) ₂]	96,55(7)		109,89(7)		122,51(12)	123,63(11)

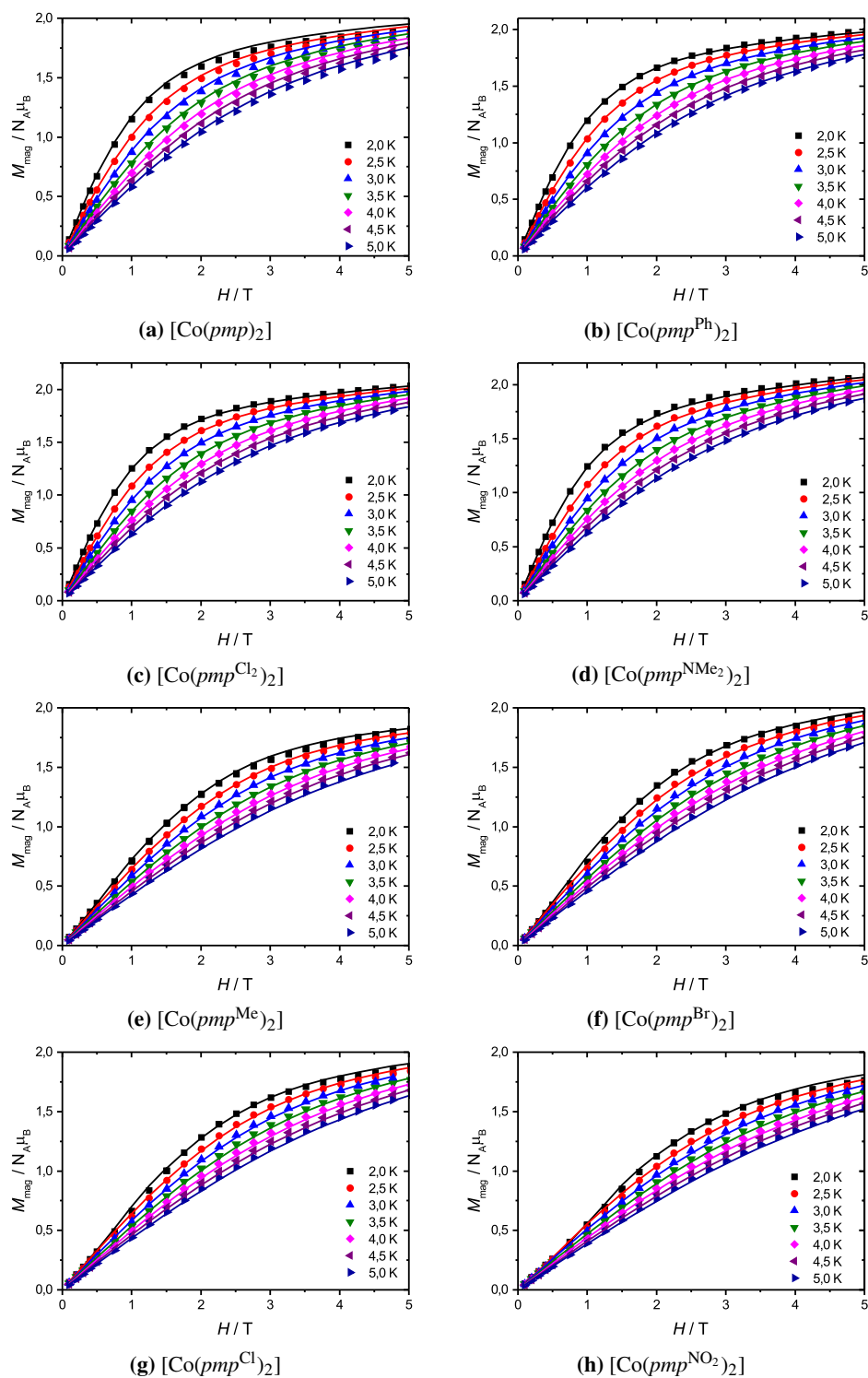


Abbildung B.5: Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen für die Komplexe mit salicylidenbasierenden Liganden. Linien repräsentieren die simulierten Werte mit den Parametern aus PHI (Tabelle 5.11) für die nicht isostrukturellen Komplexe und aus DAVE (Tabelle 5.12) für die isostrukturellen Komplexe.

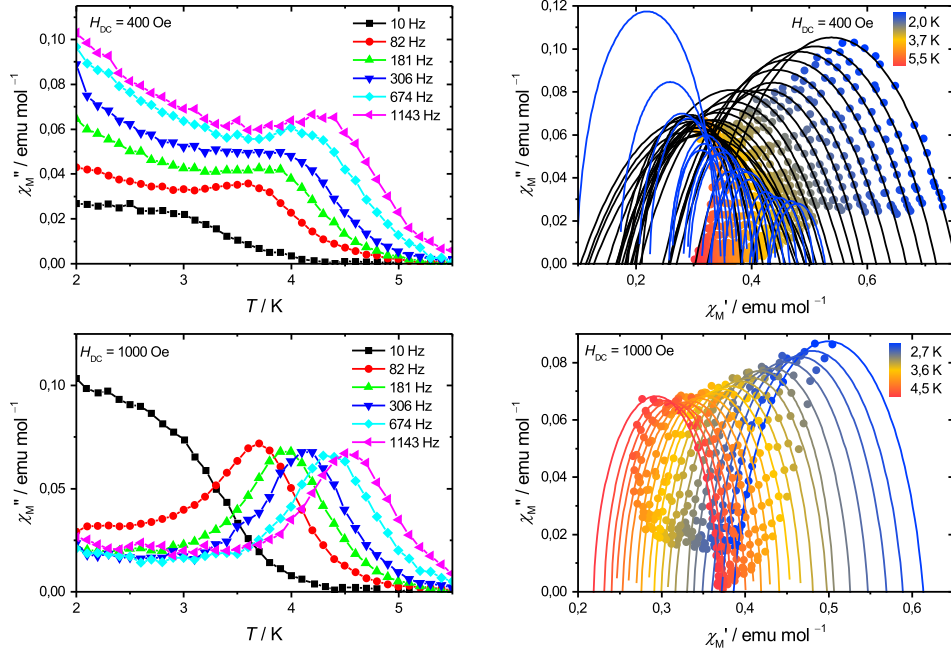


Abbildung B.6: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmp})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern. Bei der Messung mit einem externen Feld von 400 Oe wurden zwei Relaxationsprozesse in die Anpassung mit einbezogen (schwarze und blaue Linien).

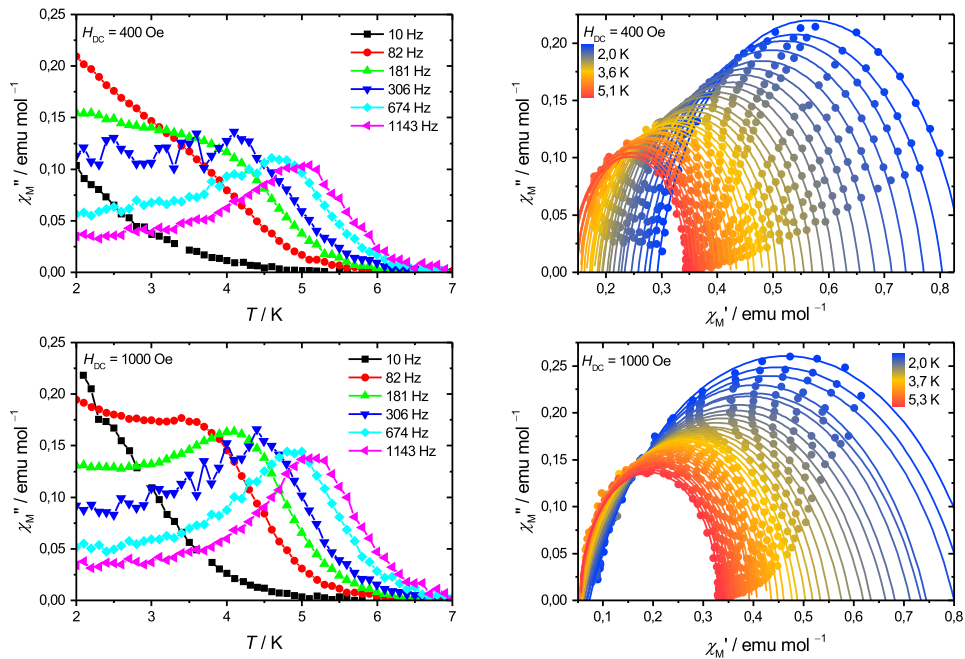


Abbildung B.7: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

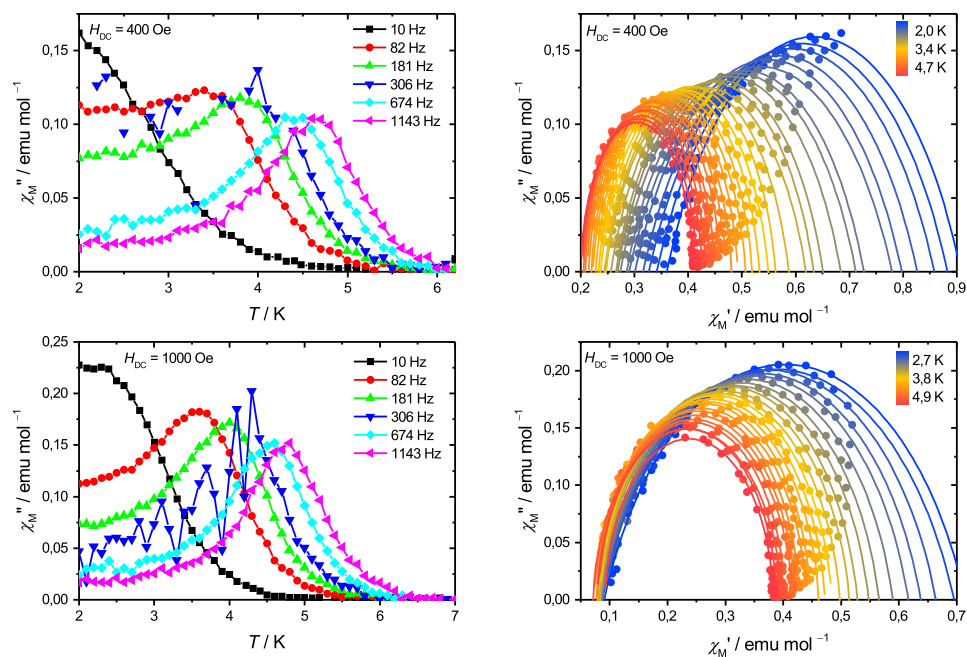


Abbildung B.8: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmpCl}_2)_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

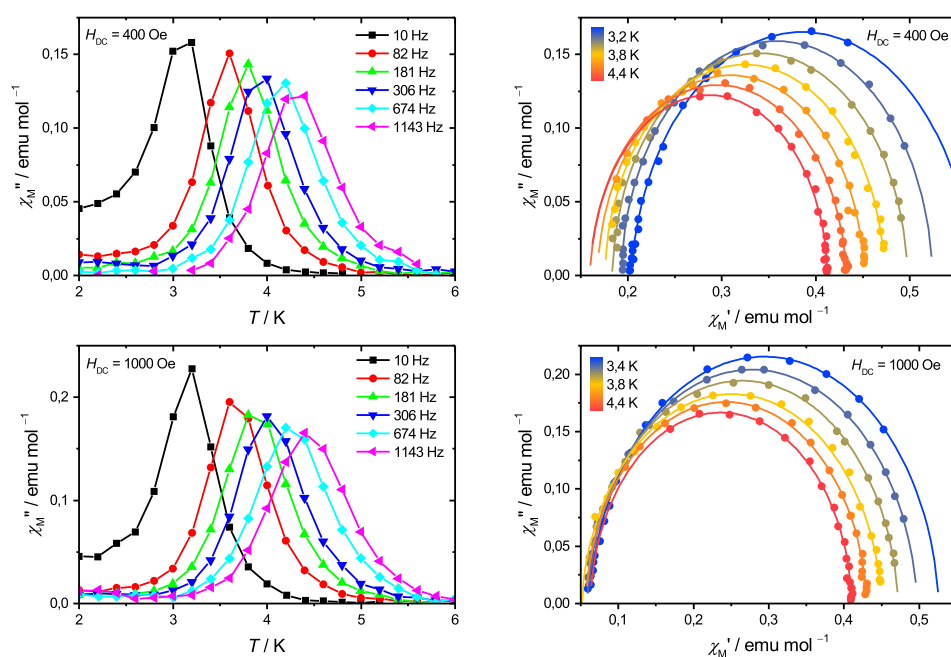


Abbildung B.9: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

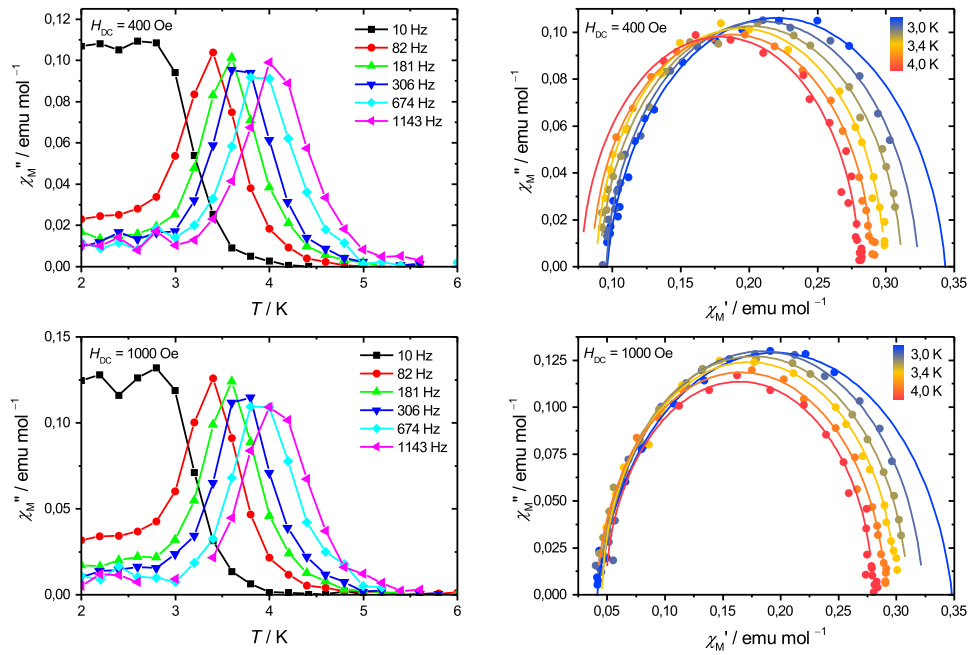


Abbildung B.10: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

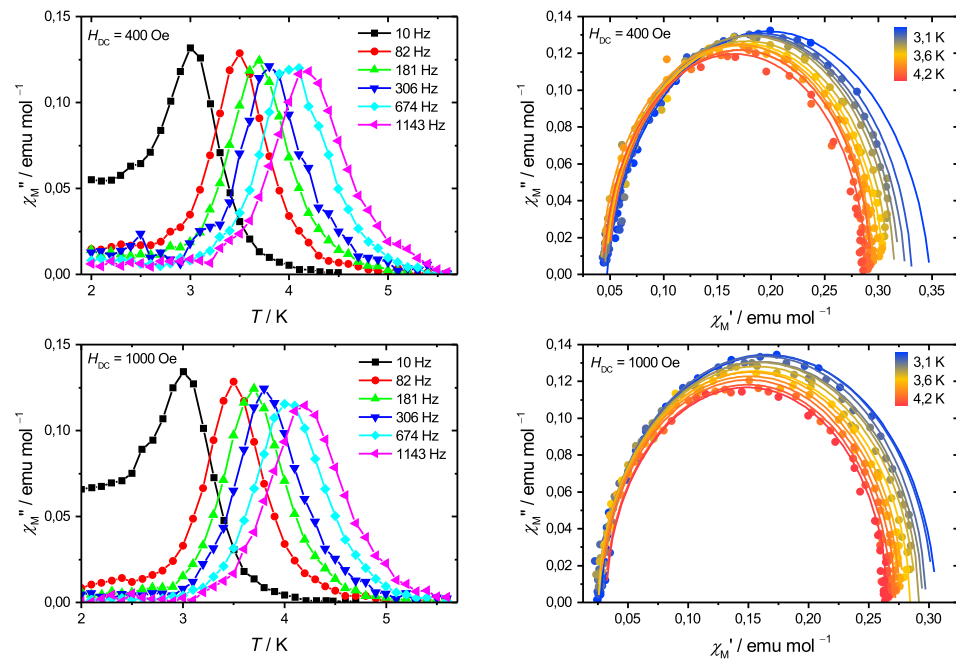


Abbildung B.11: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

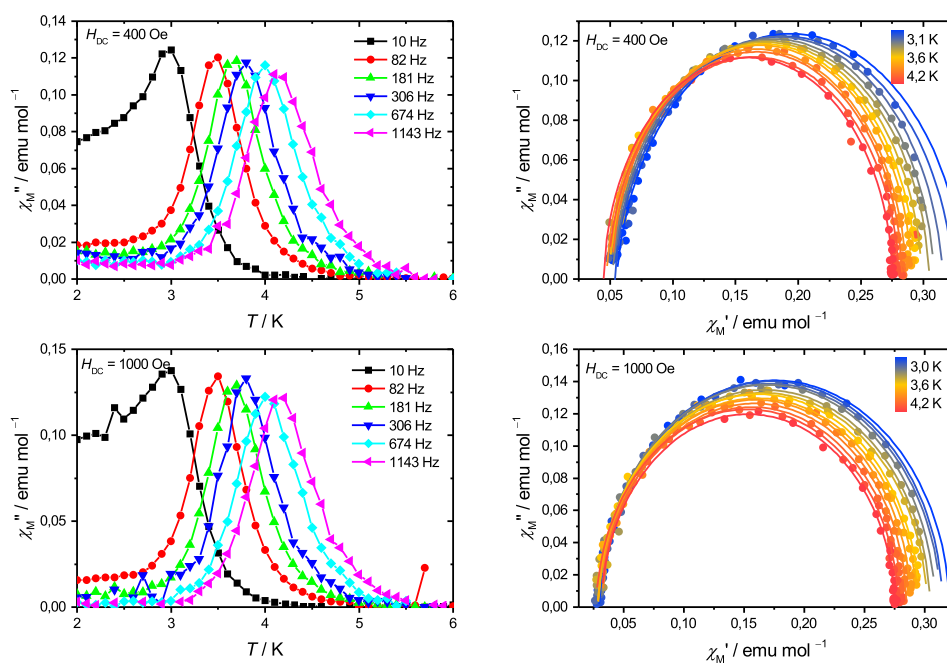


Abbildung B.12: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

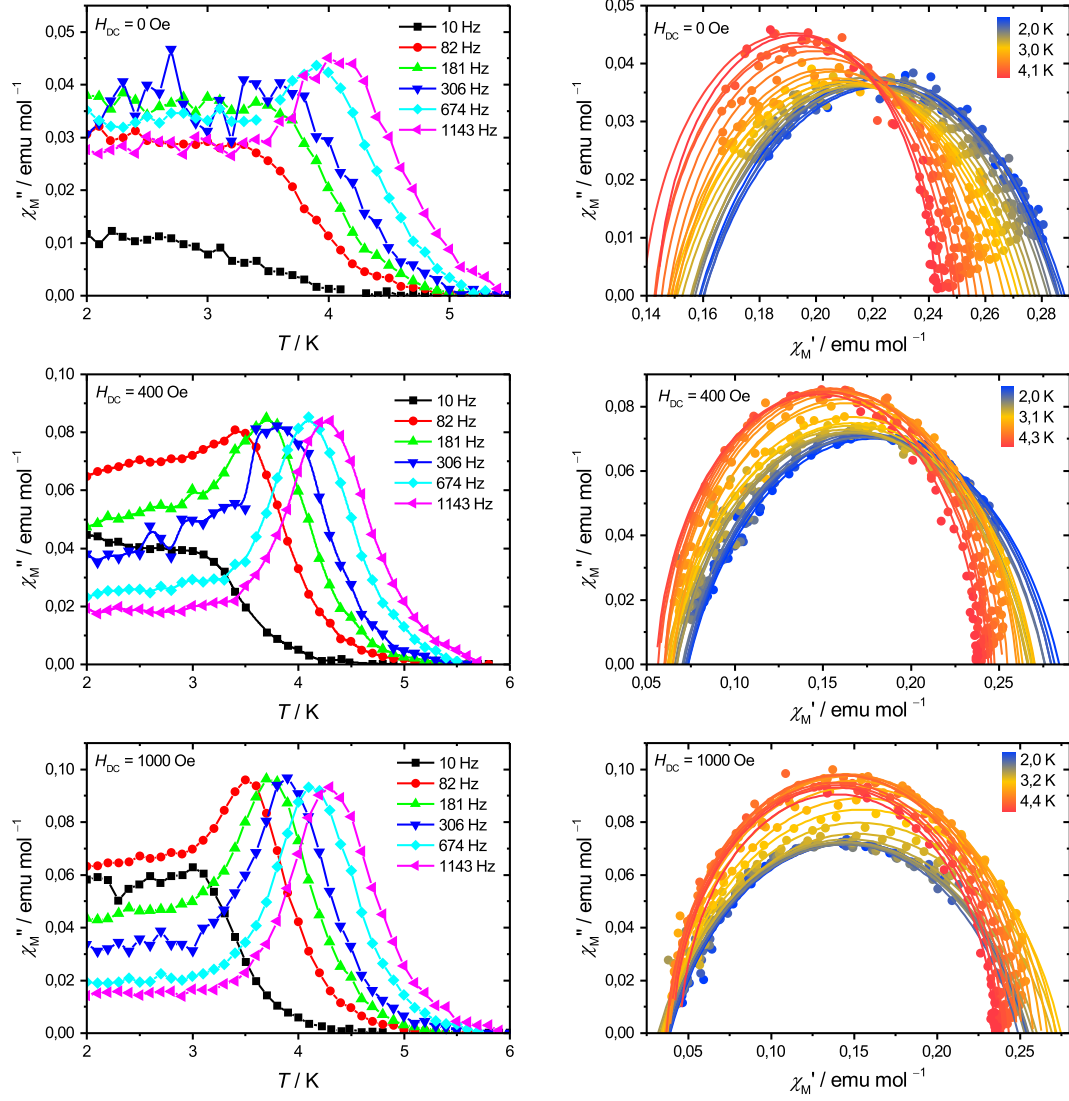


Abbildung B.13: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

Zusätzliche Informationen zu den Komplexen mit Bis(sulfonamid)-liganden

Tabelle C.1: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von [Co(*sul*)(py)₂] und [Co(*sul*)(*trim*)].

	[Co(<i>sul</i>)(py) ₂]	[Co(<i>sul</i>)(<i>trim</i>)]
Summenformel	C ₃₀ H ₂₈ CoN ₄ O ₄ S ₂	C ₄₈ H ₄₃ CoN ₅ O ₅ S ₂
<i>M</i> / g mol ⁻¹	631,61	892,92
Kristallgröße / mm	0,122 × 0,102 × 0,088	0,122 × 0,102 × 0,098
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / pm	1665,34(5)	2128,63(4)
<i>b</i> / pm	1154,55(3)	963,80(1)
<i>c</i> / pm	1474,56(4)	2159,44(4)
α / °	90	90
β / °	99,978(2)	104,176(1)
γ / °	90	90
<i>V</i> / 10 ⁶ pm ³	2792,28(13)	4295,34(12)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> / K	133(2)	133(2)
ρ_{calc} / g cm ⁻³	1,502	1,381
F(000)	1308	1860
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0,809	0,551
gemessener Θ -Bereich / °	2,45 ≤ Θ ≤ 27,48	2,326 ≤ Θ ≤ 27,483
gemessene Reflexe	7893	53954
unabhängig Reflexe (<i>R</i> _{int})	3184 (0,0402)	9813 (0,0429)
Anzahl der Parameter	242	556
<i>Goodness-of-fit</i> <i>F</i> ²	1,105	1,077
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0468; <i>wR</i> ₂ = 0,0881	<i>R</i> ₁ = 0,0404; <i>wR</i> ₂ = 0,0878
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0,0615; <i>wR</i> ₂ = 0,0951	<i>R</i> ₁ = 0,0501; <i>wR</i> ₂ = 0,0932

Tabelle C.2: Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von $[\text{Co}(\text{sul})_2][\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$.

$[\text{Co}(\text{sul})_2][\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$	
Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{CoN}_6\text{O}_8\text{S}_4$
$M / \text{g mol}^{-1}$	1092,29
Kristallgröße / mm	$0,108 \times 0,102 \times 0,098$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P3_121$
a / pm	1725,02(2)
b / pm	1725,02(2)
c / pm	1778,71(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	120
$V / 10^6 \text{pm}^3$	4583,78(13)
Z	3
T / K	293(2)
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,187
F(000)	1731
$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0,468
gemessener Θ -Bereich / $^\circ$	$1,363 \leq \Theta \leq 27,484$
gemessene Reflexe	45847
unabhängig Reflexe (R_{int})	7021 (0,0426)
Anzahl der Parameter	281
Goodness-of-fit F^2	1,037
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0837$; $wR_2 = 0,2287$
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,1002$; $wR_2 = 0,2442$

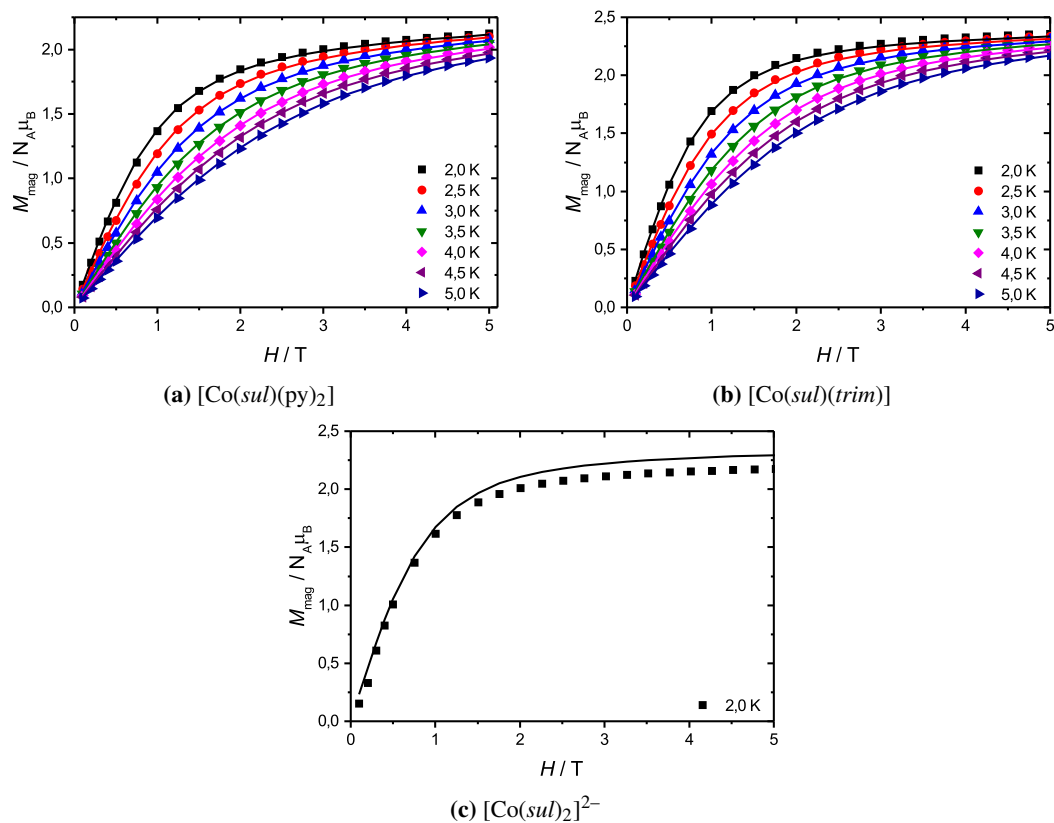


Abbildung C.1: Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen für die Komplexe Bis(sulfonamid)-Liganden. Linien repräsentieren die simulierten Werte mit den Fitparametern aus Tabelle 5.19.

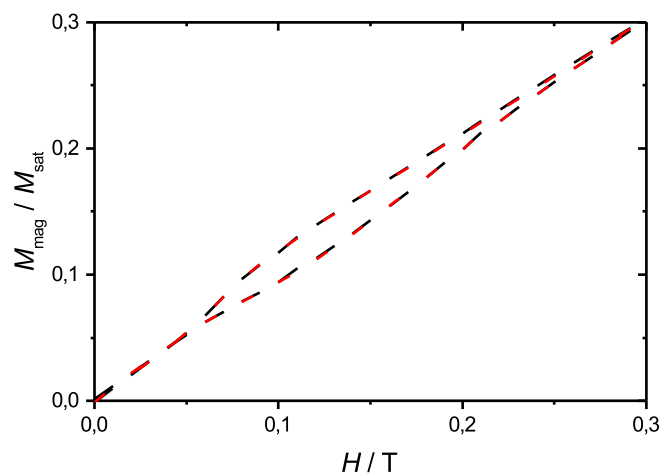


Abbildung C.2: Hysteresekurve von Komplex $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ bei einer Temperatur von 2,0 K. Negative Werte wurden mit dem Faktor -1 multipliziert, um die Symmetrie der Hysteresekurve zu zeigen.

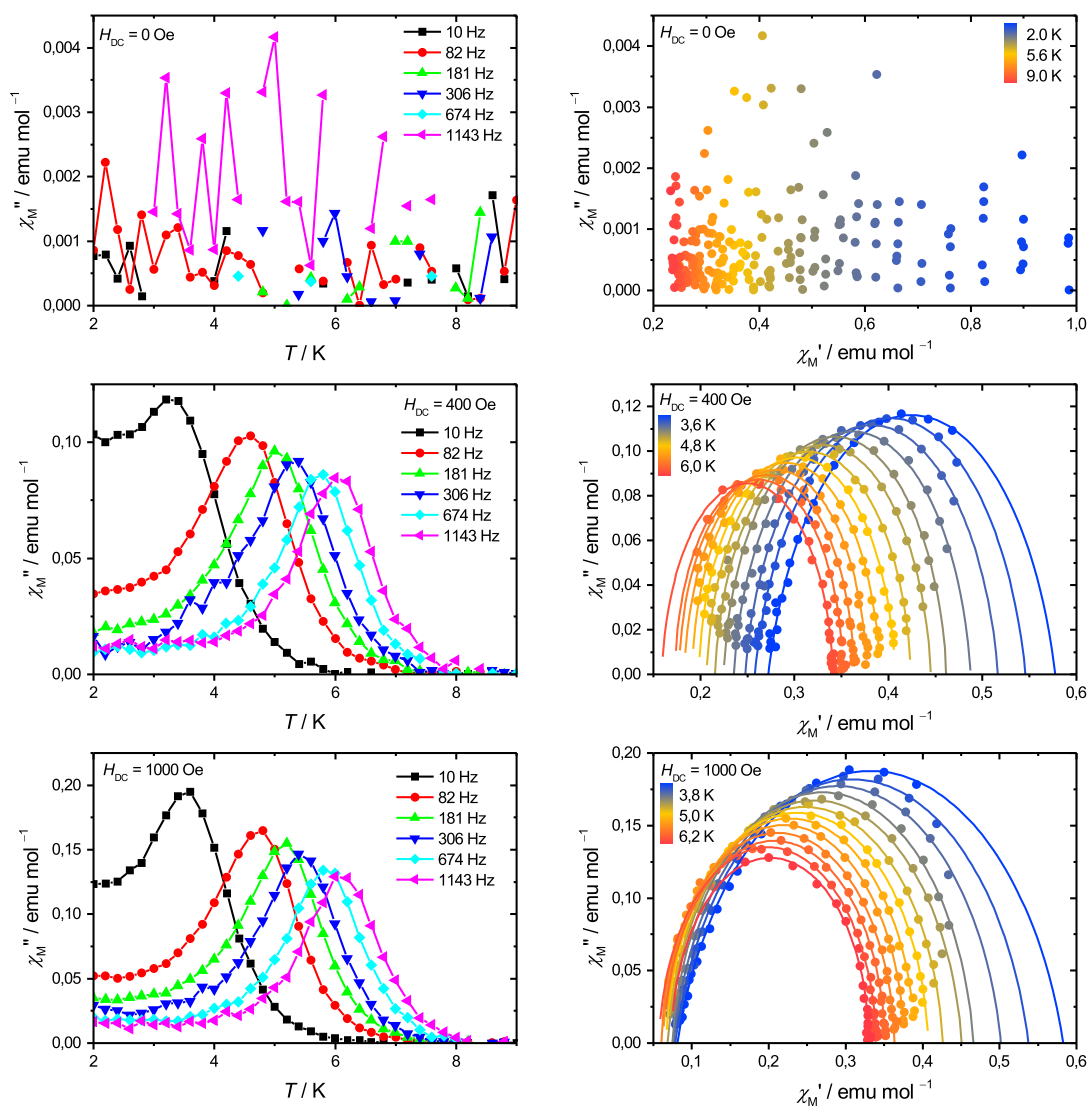


Abbildung C.3: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$ bei verschiedenen externen Feldern.

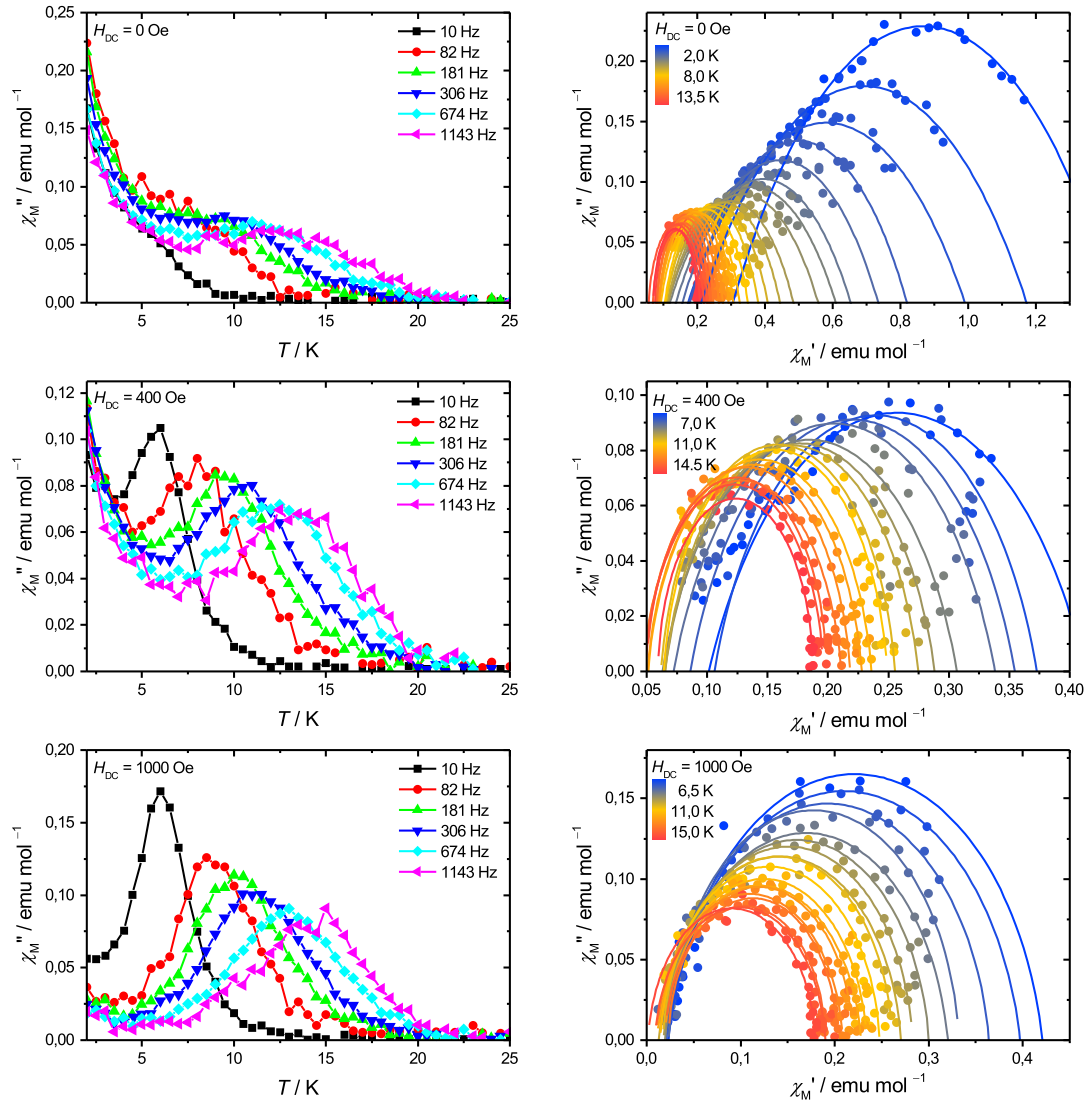


Abbildung C.4: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von [Co(*sul*)(*trim*)] bei verschiedenen externen Feldern gemessen am MPMS.

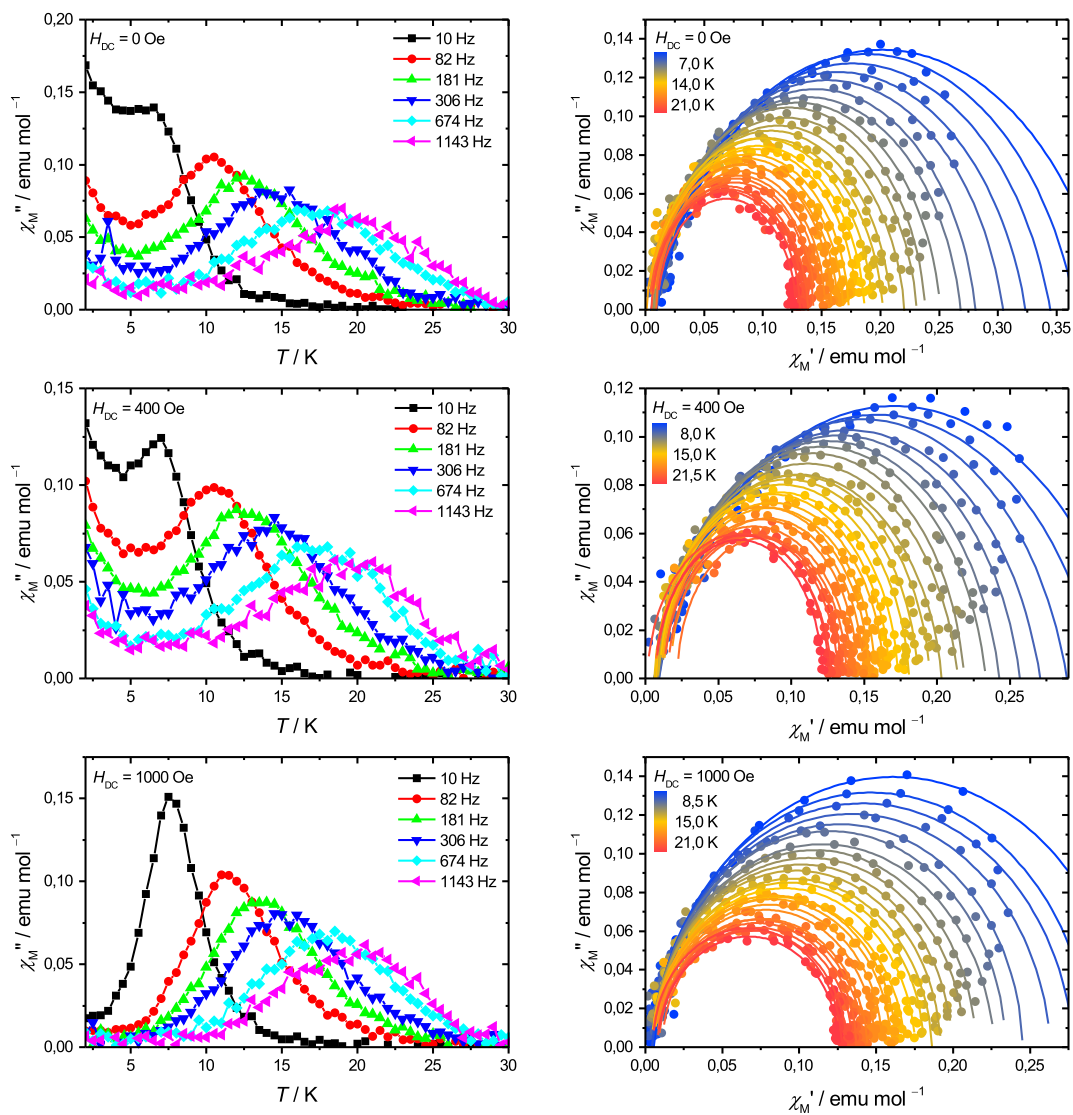


Abbildung C.5: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ bei verschiedenen externen Feldern gemessen am MPMS.

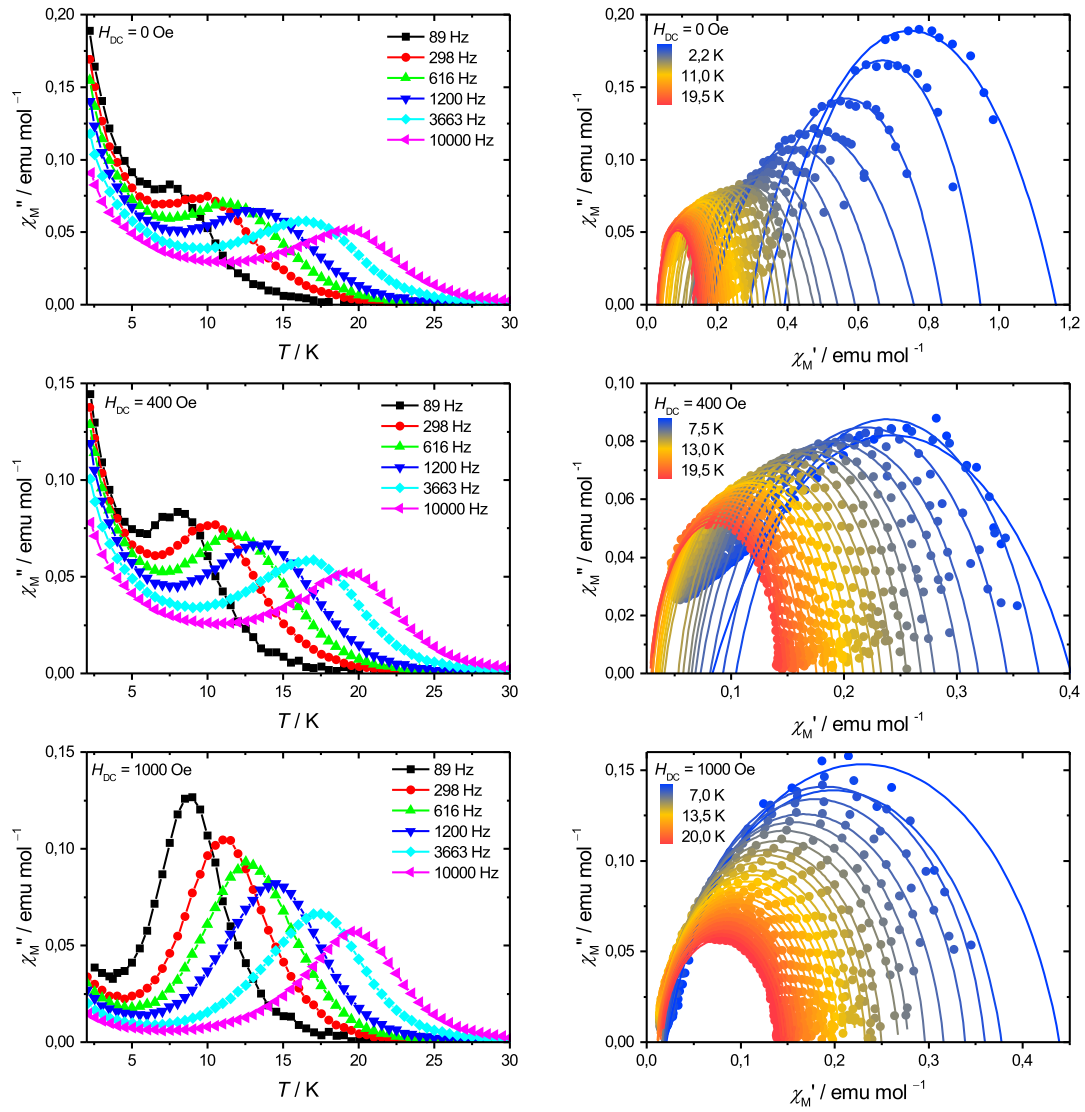


Abbildung C.6: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$ bei verschiedenen externen Feldern gemessen am PPMS.

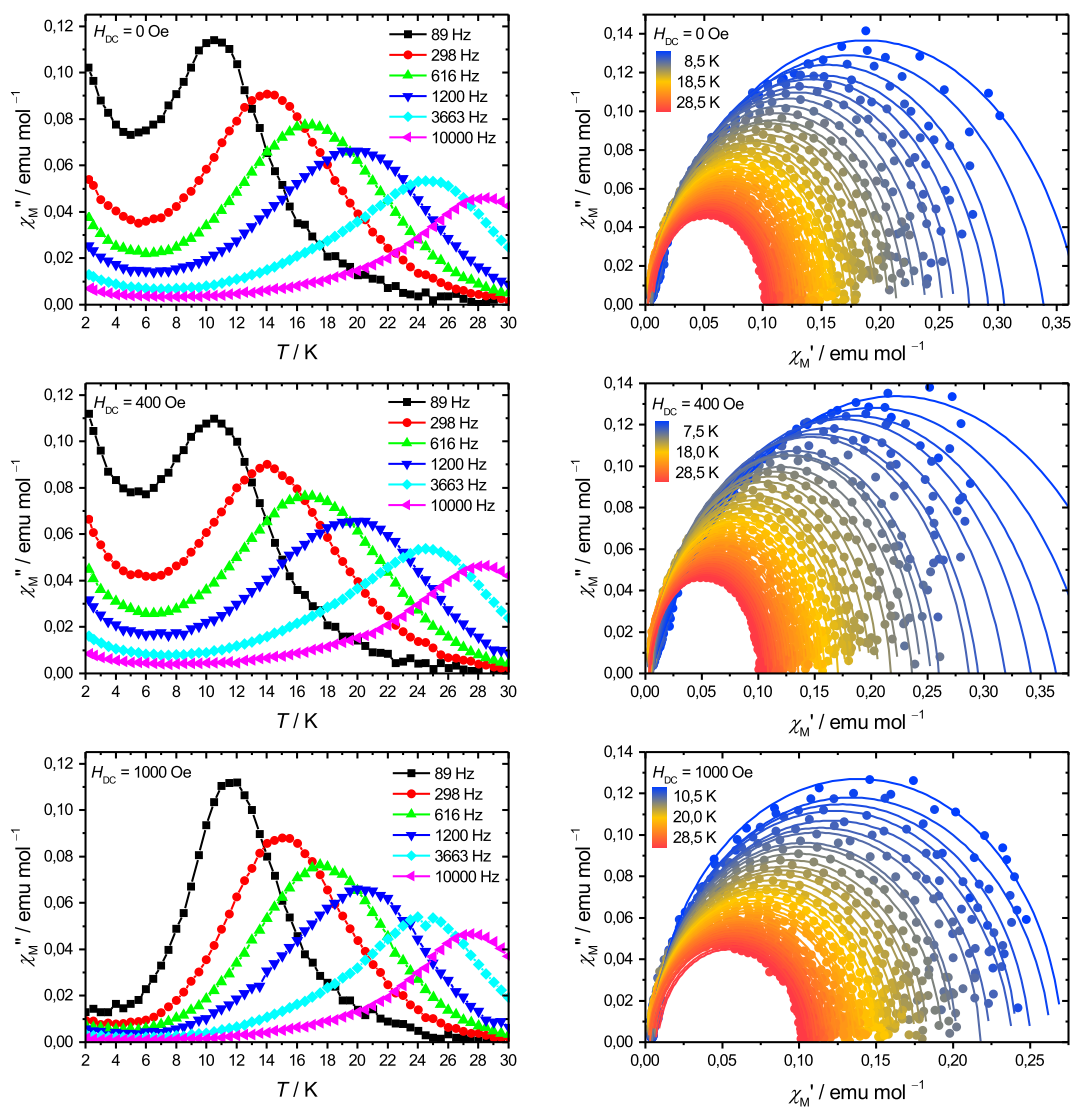


Abbildung C.7: Darstellung der *out-of-phase* Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und COLE-COLE-Darstellungen (rechts) von $[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$ bei verschiedenen externen Feldern gemessen am PPMS.

Zusätzliche Informationen für den Vergleich mit der Literatur

Tabelle D.1: Nummerierung der in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe.

Verbindung	zugeordnete Nummer
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$	1
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2]$	2
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Ph}})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3
$[\text{Co}(\text{pin}^{\text{NO}_2})_2]$	4
$[\text{Co}(\text{pmp})_2]$	5
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Ph}})_2]$	6
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}_2})_2]$	7
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NMe}_2})_2]$	8
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Me}})_2]$	9
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Br}})_2]$	10
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{Cl}})_2]$	11
$[\text{Co}(\text{pmp}^{\text{NO}_2})_2]$	12
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{py})_2]$	13
$[\text{Co}(\text{sul})(\text{trim})]$	14
$[\text{Co}(\text{sul})_2]^{2-}$	15

Tabelle D.2: Magnetische Eigenschaften literaturbekannter tetraedrischer Cobalt(II)-basierende SIMs.

Vbdg.	Donorumg.	D/cm^{-1}	H_{DC}/Oe	$U_{\text{eff}}/\text{cm}^{-1}$	τ_0/s	Quelle
16	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	-41	1000	62	$1,0 \cdot 10^{-10}$	[44]
17	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	na	2000	39,4	$1,3 \cdot 10^{-8}$	[51]
18	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	-44	400	18,45	$2,2 \cdot 10^{-6}$	[128]
19	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	-50	400	50,40	$1,6 \cdot 10^{-9}$	[128]
20	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	-27,0	400	36	$5,6 \cdot 10^{-10}$	[15]
21	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	-26,4	400	43	$8,4 \cdot 10^{-10}$	[15]
22	$[\text{N}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	+10,5	2000	29,6	$1,9 \cdot 10^{-10}$	[129]
23	$[\text{N}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	-13,5	2000	29,8	$4,2 \cdot 10^{-10}$	[130,131]
24	$[\text{N}_2\text{Br}_2]^{2-}$	+10,62	1000	15,90	$3,7 \cdot 10^{-10}$	[53]
25	$[\text{N}_2\text{Br}_2]^{2-}$	+12,5	2000	27,5	$1,2 \cdot 10^{-10}$	[129]
26	$[\text{N}_2\text{Br}_2]^{2-}$	+13,8	2000	44,8	$6,8 \cdot 10^{-14}$	[132]
27	$[\text{N}_2\text{I}_2]^{2-}$	+10,3	2000	39,6	$3,2 \cdot 10^{-13}$	[129]
28	$[\text{N}_2\text{I}_2]^{2-}$	+16,6	2000	48,4	$2,1 \cdot 10^{-14}$	[132]
29	$[\text{N}_2(\text{NCS})_2]^{2-}$	-10,1	2000	14,9	$1,86 \cdot 10^{-8}$	[133]
30	$[\text{N}_2(\text{NCS})_2]^{2-}$	-6,7	1000	13,0	$3,41 \cdot 10^{-8}$	[134]
31	$[\text{N}_2(\text{NCO})_2]^{2-}$	-7,4	1000	19,1	$4,17 \cdot 10^{-8}$	[134]
32	$[\text{P}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	-16,2	1000	25,8	$1,2 \cdot 10^{-9}$	[54]
33	$[\text{P}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	-14,4	1000	24,3	$2,1 \cdot 10^{-10}$	[54]
34	$[\text{P}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	-15,4	1000	20,8	$6,0 \cdot 10^{-9}$	[54]
35	$[\text{P}_2\text{Br}_2]^{2-}$	-13	1000	26	$9,4 \cdot 10^{-11}$	[104,135]
36	$[\text{P}_2\text{I}_2]^{2-}$	-36,9	1000	21,3	$4,65 \cdot 10^{-10}$	[136]
37	$[\text{As}_2\text{I}_2]^{2-}$	-74,7	1000	22,7	$1,5 \cdot 10^{-8}$	[136]
38	$[\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2- c}$	+10,8	5500	9,4	$1,37 \cdot 10^{-7}$	[137]
39	$[\text{S}_2\text{Br}_2]^{2- c}$	-18,7	2000	19,9	$1,66 \cdot 10^{-7}$	[137]
40	$[\text{S}_2\text{I}_2]^{2- c}$	-19,3	5500	6	$4,06 \cdot 10^{-4}$	[137]
41	$[\text{N}_3\text{Cl}]^-$	+12,7	1500	24	$1,9 \cdot 10^{-10}$	[48]
42	$[\text{N}_4]^{4-}$	-58	0	52	$2,64 \cdot 10^{-8}$	[138]
43	$[\text{N}_4]^{4-}$	-115	0	118	$3,89 \cdot 10^{-8}$	[16]
44	$[\text{O}_4]^{4-}$	-11,1	1400	21	$7,0 \cdot 10^{-10}$	[45]
45	$[\text{O}_4]^{4-}$	-23,8	0	na ^a	na	[45]
46	$[\text{S}_4]^{4-}$	-62	0	21	$1,0 \cdot 10^{-6}$	[43,45,139]
47	$[\text{S}_4]^{4-}$	-127	0	33,9	$4,5 \cdot 10^{-6}$	[140]
48	$[\text{S}_4]^{4-}$	-61,7	0	19,5	$7,59 \cdot 10^{-7}$	[125]
49	$[\text{S}_4]^{4-}$	-80,7	0	32,0	$2,24 \cdot 10^{-6}$	[125]
50	$[\text{S}_4]^{4-}$	-70,8	2000	18,7	$1,55 \cdot 10^{-6}$	[125]
51	$[\text{S}_4]^{4-}$	-21,3	2000	13,2	$3,21 \cdot 10^{-8}$	[125]
52	$[\text{S}_4]^{4-}$	-11,8	1000	25,3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	[119,141]
53	$[\text{S}_4]^{4-}$	-30,5	1000	49	$3,8 \cdot 10^{-10}$	[118]
54	$[\text{S}_4]^{4-}$	-123	0	na ^a	na	[111]
55	$[\text{S}_4]^{4-}$	-119	0	na ^a	na	[111]
56	$[\text{S}_4]^{4-}$	-130	0	na ^a	na	[111]
57	$[\text{Se}_4]^{4-}$	-30,4	0	na ^b	na	[118]
58	$[\text{Se}_4]^{4-}$	-83	0	19	$3,0 \cdot 10^{-6}$	[45]
59	$[\text{Se}_4]^{4-}$	-15,8	1000	29,2	$1,6 \cdot 10^{-10}$	[119,141]
60	$[\text{Te}_4]^{4-}$	-45,1	0	16 ^b	$2 \cdot 10^{-7}$	[119]
61	$[(\text{NCS})_4]^{4-}$	+2,57	3500	na ^a	na	[142]
62	$[(\text{NCS})_4]^{4-}$	+5,56	3500	na ^a	na	[142]

^aZeigt SIM-Verhalten, allerdings keine lineare Regression des Arrheniusplots möglich. ^bBei Anpassung des Arrheniusplots wurde nur der Ramanprozess berücksichtigt. ^cProben mit 90 % Zn^{2+} verdünnt. Ohne Verdünnung kein SMM-Verhalten.

Tabelle D.3: Strukturelle Eigenschaften literaturbekannter Cobalt(II)-basierende SIMs mit tetraedrischer Koordinationsumgebung.

Vbdg.	Donorumgebung	Komplexladung	$S(T_d)$	$\varphi(T_d \rightarrow D_{4h}) / \%$	Δ	ϵ_T	Quelle
16	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	0	2,95 ^a	28,0 ^a	4 ^a	1,25 ^a	[44]
17	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	0	3,41	30,2	5	1,25	[51]
18	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	0	3,84	32,1	4	1,26	[128]
19	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	0	2,37	25,1	9	1,28	[128]
20	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	0	1,82	22,0	9	1,25	[15]
21	$[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$	0	2,74	27,0	7	1,26	[15]
22	$[\text{N}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	0	2,73	26,9	17	1,14	[129]
23	$[\text{N}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	0	0,69	13,5	7	1,08	[130,131]
24	$[\text{N}_2\text{Br}_2]^{2-}$	0	2,89	27,7	22	1,14	[53]
25	$[\text{N}_2\text{Br}_2]^{2-}$	0	3,14	28,9	21	1,13	[129]
26	$[\text{N}_2\text{Br}_2]^{2-}$	0	2,84	27,5	21	1,14	[132]
27	$[\text{N}_2\text{I}_2]^{2-}$	0	3,92	32,4	26	1,13	[129]
28	$[\text{N}_2\text{I}_2]^{2-}$	0	3,69	31,4	27	1,12	[132]
29	$[\text{N}_2(\text{NCS})_2]^{2-}$	0	0,26	8,4	4	1,08	[133]
30	$[\text{N}_2(\text{NCS})_2]^{2-}$	0	0,420	10,5	6	1,06	[134]
31	$[\text{N}_2(\text{NCO})_2]^{2-}$	0	0,334	9,4	2	1,07	[134]
32	$[\text{P}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	0	0,48	11,3	2	1,07	[54]
33	$[\text{P}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	0	0,34	9,4	5	1,07	[54]
34	$[\text{P}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	0	0,35 ^a	9,5 ^a	2 ^a	1,05 ^a	[54]
35	$[\text{P}_2\text{Br}_2]^{2-}$	0	0,39	10,1	0	1,06	[104,135]
36	$[\text{P}_2\text{I}_2]^{2-}$	0	0,17	6,7	5	1,03	[136]
37	$[\text{As}_2\text{I}_2]^{2-}$	0	0,23	7,7	6	1,03	[136]
38	$[\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	0	0,62	12,8	4	1,11	[137]
39	$[\text{S}_2\text{Br}_2]^{2-}$	0	0,32	9,2	4	1,06	[137]
40	$[\text{S}_2\text{I}_2]^{2-}$	0	0,69	13,5	8	1,08	[137]
41	$[\text{N}_3\text{Cl}]^-$	+	2,71	26,9	24	1,05	[48]
42	$[\text{N}_4]^{4-}$	0	10,63	54,0	37	1,84	[138]
43	$[\text{N}_4]^{4-}$	2-	6,29	41,2	23	1,56	[16]
44	$[\text{O}_4]^{4-}$	2-	0,51	11,6	4	1,25	[45]
45	$[\text{O}_4]^{4-}$	2-	1,74	21,5	12	1,25	[45]
46	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	1,10	17,1	6	1,18	[43,45,139]
47	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	2,27	24,6	5	1,25	[140]
48	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	2,94 ^a	28,0 ^a	9 ^a	1,31 ^a	[125]
49	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	1,47	19,8	10	1,22	[125]
50	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	0,80 ^a	14,6 ^a	7 ^a	1,16 ^a	[125]
51	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	0,40	10,3	3	1,07	[125]
52	$[\text{S}_4]^{4-}$	0	0,17 ^a	6,5 ^a	1 ^a	1,03 ^a	[119,141]
53	$[\text{S}_4]^{4-}$	0	0,01	2,0	0	1,01	[118]
54	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	2,60	26,3	4	1,25	[111]
55	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	2,23	24,3	7	1,26	[111]
56	$[\text{S}_4]^{4-}$	2-	2,01	23,1	7	1,25	[111]
57	$[\text{Se}_4]^{4-}$	0	0,06	4,0	0	1,03	[118]
58	$[\text{Se}_4]^{4-}$	2-	1,47	19,7	8	1,21	[45]
59	$[\text{Se}_4]^{4-}$	0	0,23	8,5	1	1,06	[119,141]
60	$[\text{Te}_4]^{4-}$	0	0,17	6,6	3	1,06	[119]
61	$[(\text{NCS})_4]^{4-}$	2-	0,04	5,2	1	1,02	[142]
62	$[(\text{NCS})_4]^{4-}$	2-	0,10	3,1	0	1,02	[142]

^aDurchschnittlicher Wert, da zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen.

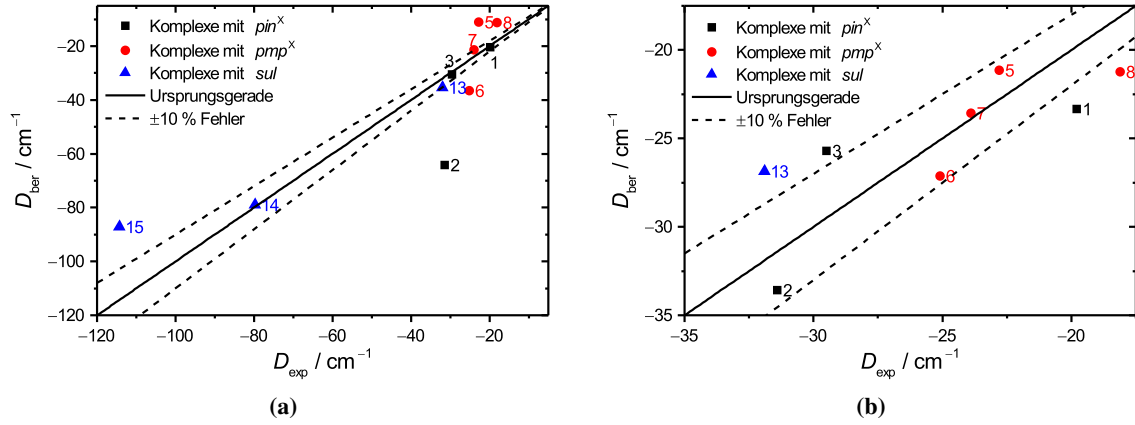


Abbildung D.1: Paritätsdiagramme (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen $S(T_d)$ unter Einbezug von (a) aller Komplexe und (b) der Komplexe mit $S(T_d) < 5$.

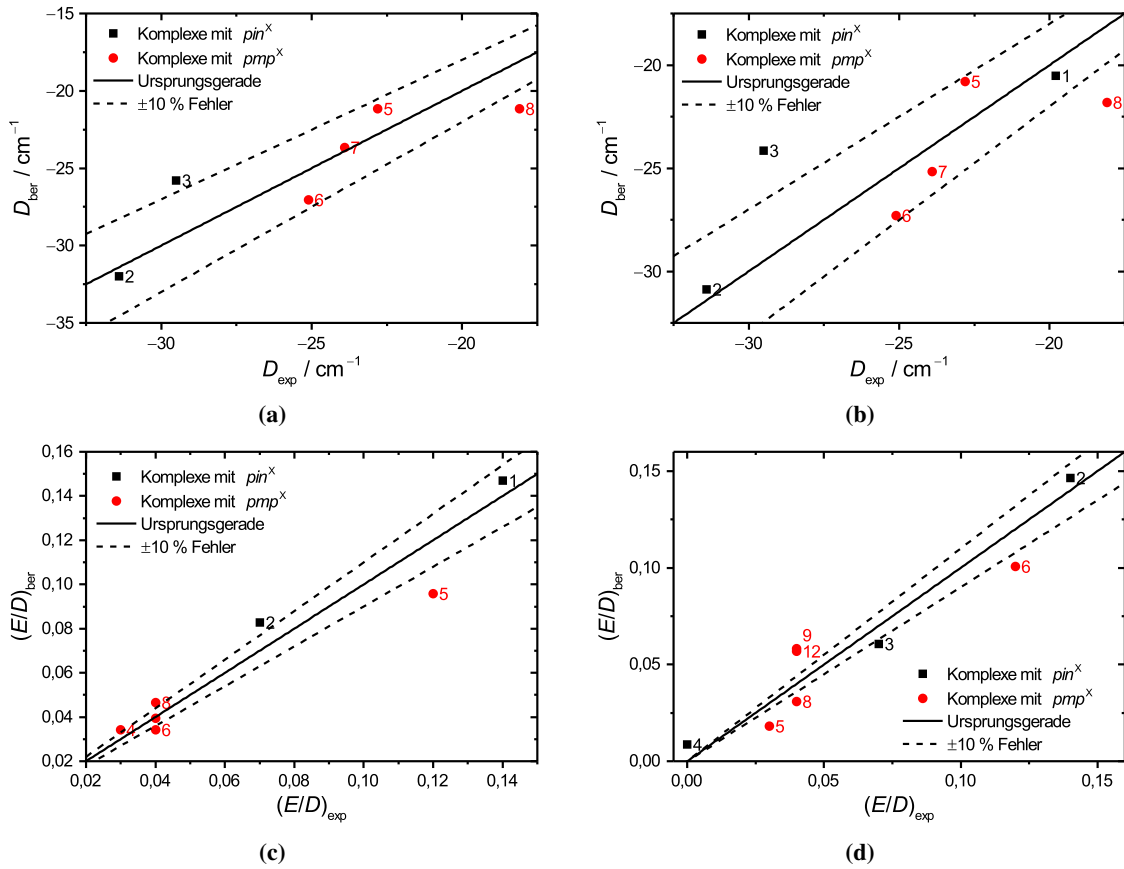


Abbildung D.2: Paritätsdiagramme (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen (a) die Position auf dem Verzerrungspfad $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ und (b) den Winkel ζ sowie für die lineare Regression der Rhombizität E/D gegen (c) die Position auf dem Verzerrungspfad $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ und (d) den Winkel ζ .

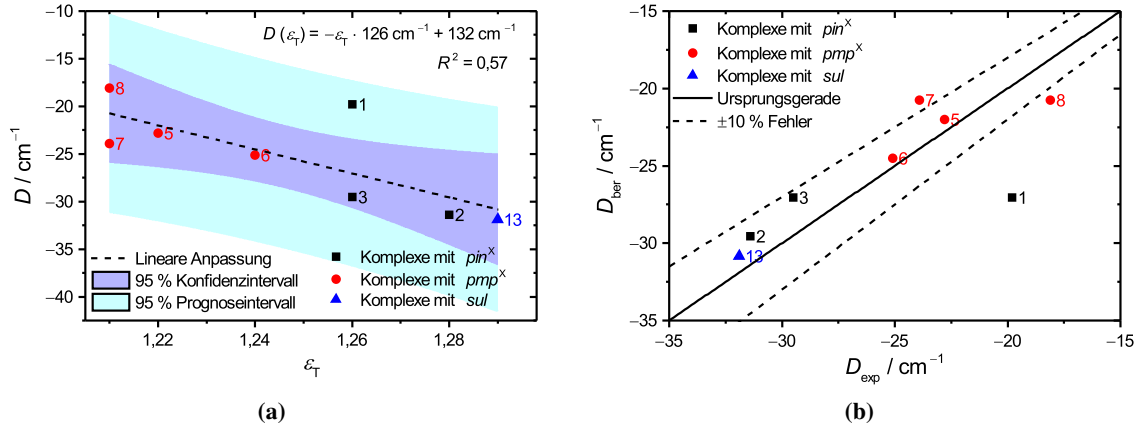


Abbildung D.3: (a) Auftragungen der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen die Elongation ϵ_T der Donorumgebung für Komplexe mit $\epsilon_T < 1,3$ mit Einbezug von Verbindung $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ (1) und (b) dazugehöriges Paritätsdiagramm.

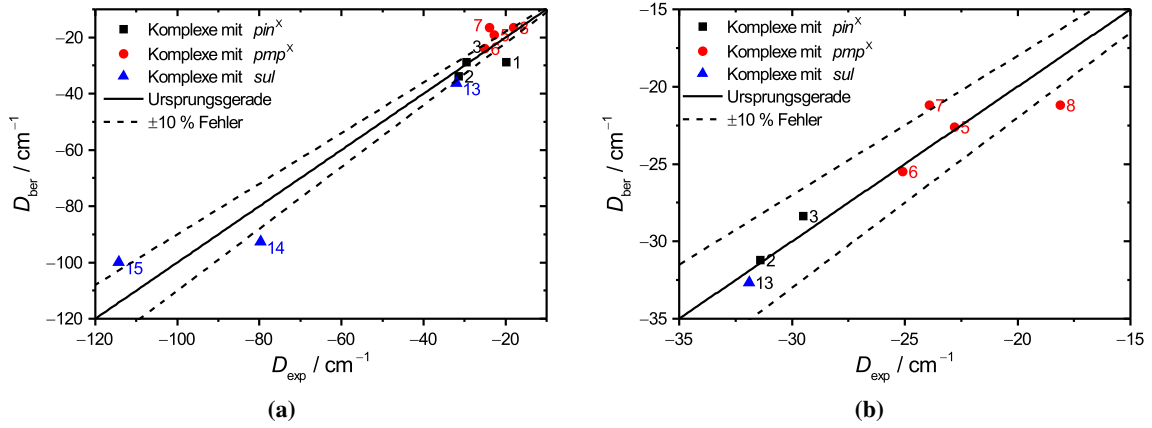


Abbildung D.4: Paritätsdiagramme (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen die Elongation ϵ_T für (a) alle Verbindungen und (b) Verbindungen mit $\epsilon_T < 1,3$ ohne Einbezug von Verbindung $[\text{Co}(\text{pin}^{\text{Me}_3})_2]$ (1) (siehe Text).

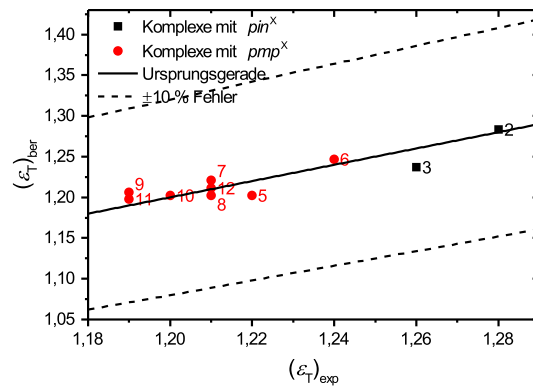


Abbildung D.5: Paritätsdiagramm (berechnete Elongation $(\epsilon_T)_{\text{ber}}$ gegen gemessene Elongation $(\epsilon_T)_{\text{exp}}$) für die Korrelation der Elongation ϵ_T gegen die Position auf dem Verzerrungspfad $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$.

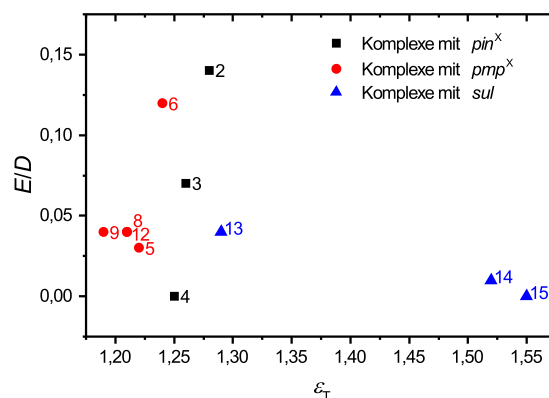


Abbildung D.6: Auftragung der Rhombizität in Abhängigkeit von der Elongation.

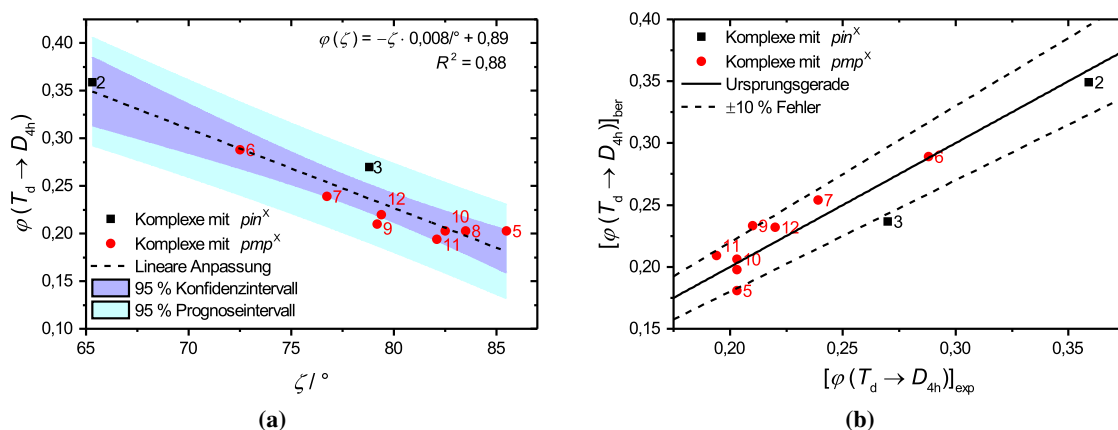


Abbildung D.7: (a) Darstellung von $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ in Abhängigkeit von ζ (b) sowie des entsprechenden Paritätsdiagramms.

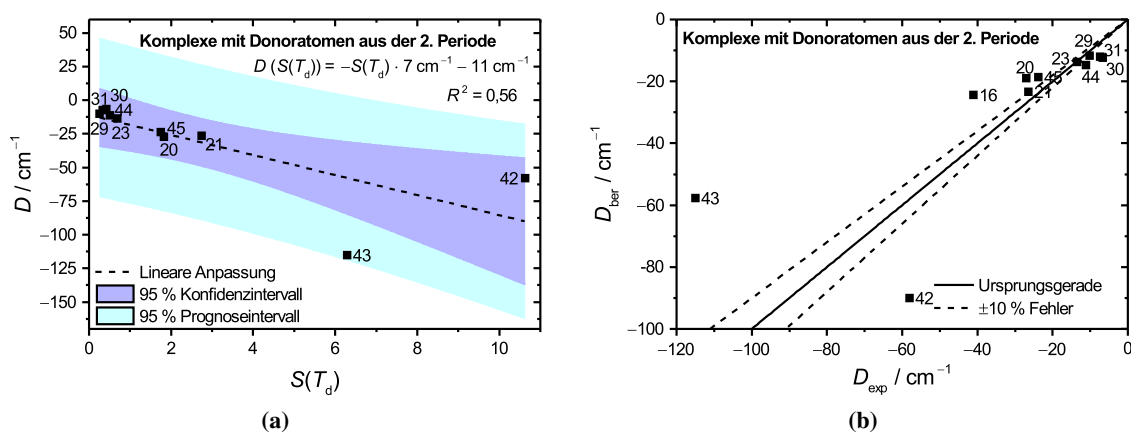


Abbildung D.8: (a) Auftragung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von $S(T_d)$ für literaturbekannte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode. (b) Dazugehöriges Paritätsdiagramm (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}).

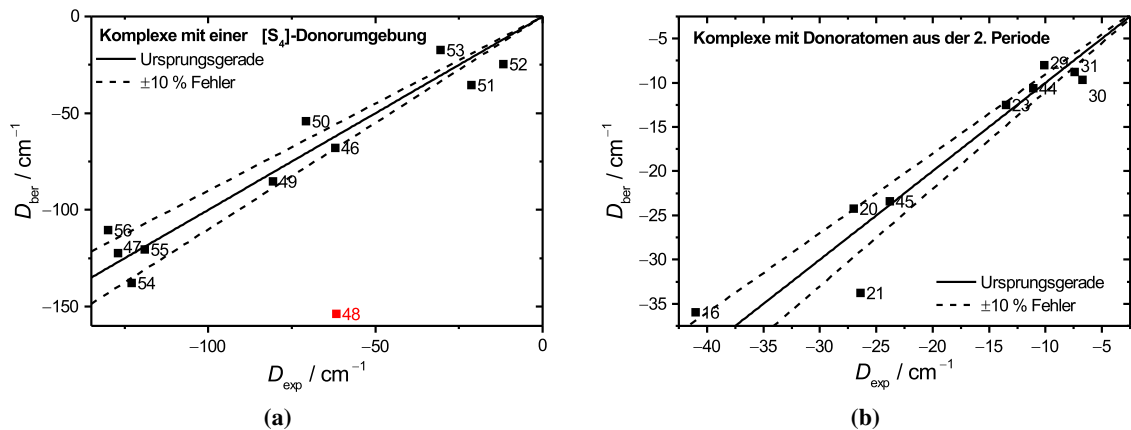


Abbildung D.9: Paritätsdiagramme (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen $S(T_d)$ für (a) Komplexe mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung sowie (b) Verbindungen mit Donoratomen aus der 2. Periode mit $S(T_d) < 3$. Verbindung 48 wurde nicht in die Regression mit einbezogen.

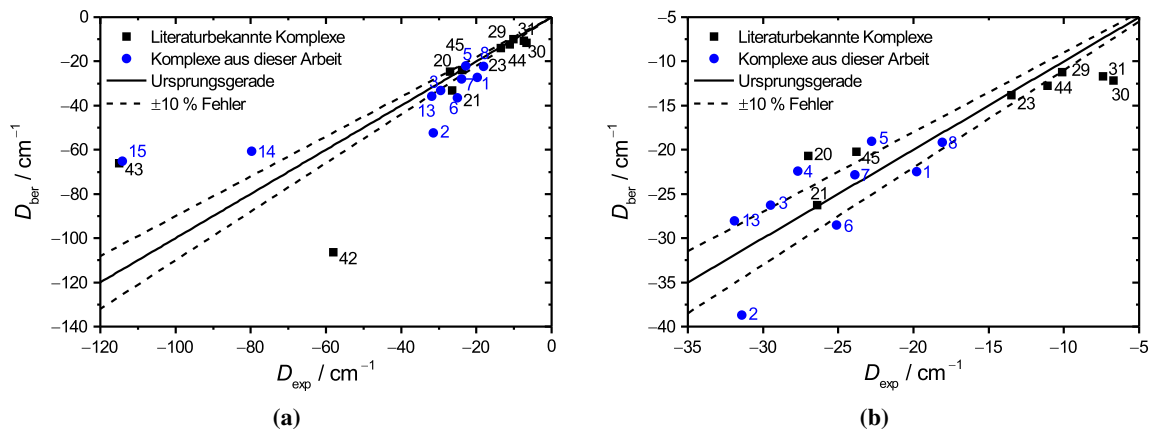


Abbildung D.10: Paritätsdiagramme (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen $S(T_d)$ für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode (a) unter Einbezug aller Komplexe und (b) für Verbindungen mit $S(T_d) < 5$.

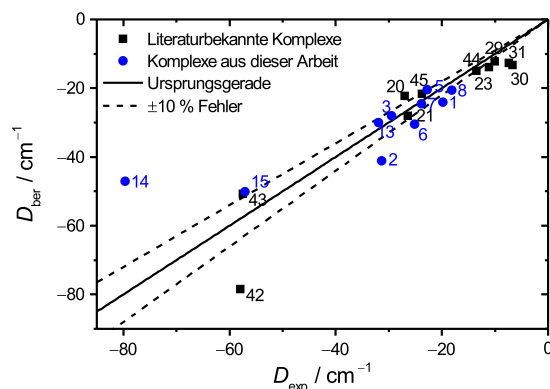


Abbildung D.11: Paritätsdiagramm (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen $S(T_d)$ für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode unter Berücksichtigung der Ladung.

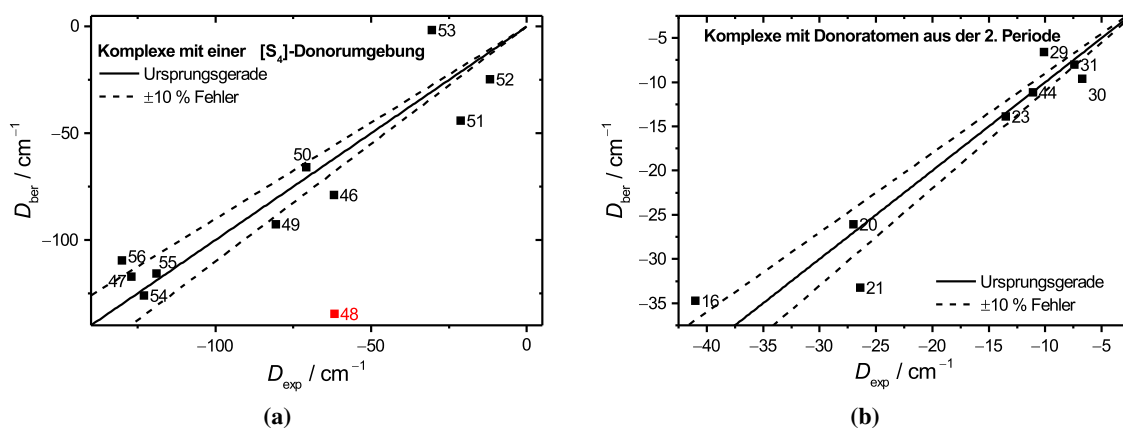


Abbildung D.12: Paritätsdiagramme (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen die Position auf dem Verzerrungspfad $\phi(T_d \rightarrow D_{4h})$ für (a) Komplexe mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung sowie (b) Verbindungen mit Donoratomen aus der 2. Periode. Verbindung 48 wurde nicht in die Regression mit einbezogen.

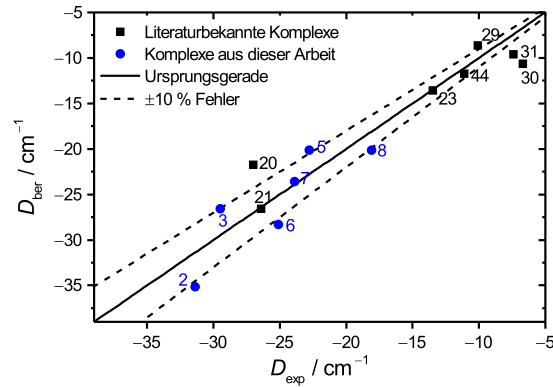


Abbildung D.13: Paritätsdiagramm (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen die Position auf dem Verzerrungspfad $\varphi(T_d \rightarrow D_{4h})$ für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode unter Berücksichtigung der Ladung.

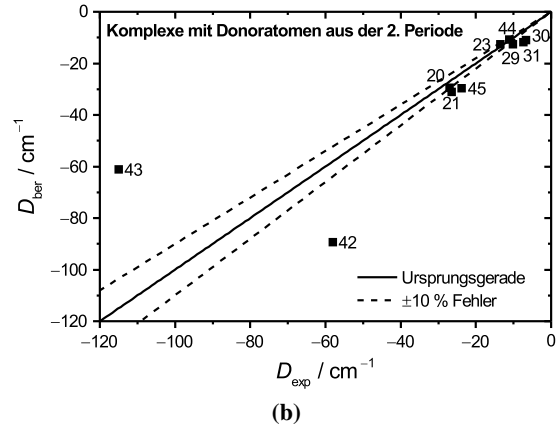
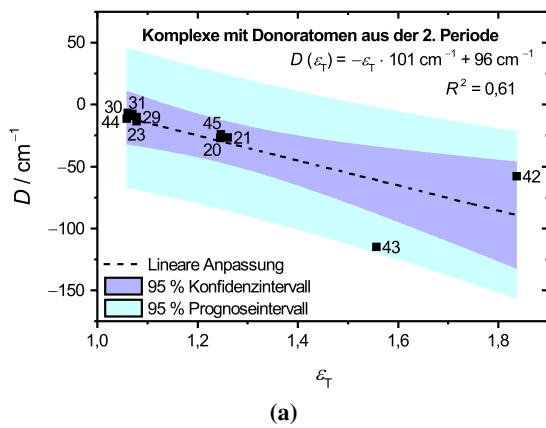


Abbildung D.14: (a) Auftragung der axialen Nullfeldaufspaltung D in Abhängigkeit von ε_T für literaturbekannte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode. (b) Dazugehöriges Paritätsdiagramm (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}).

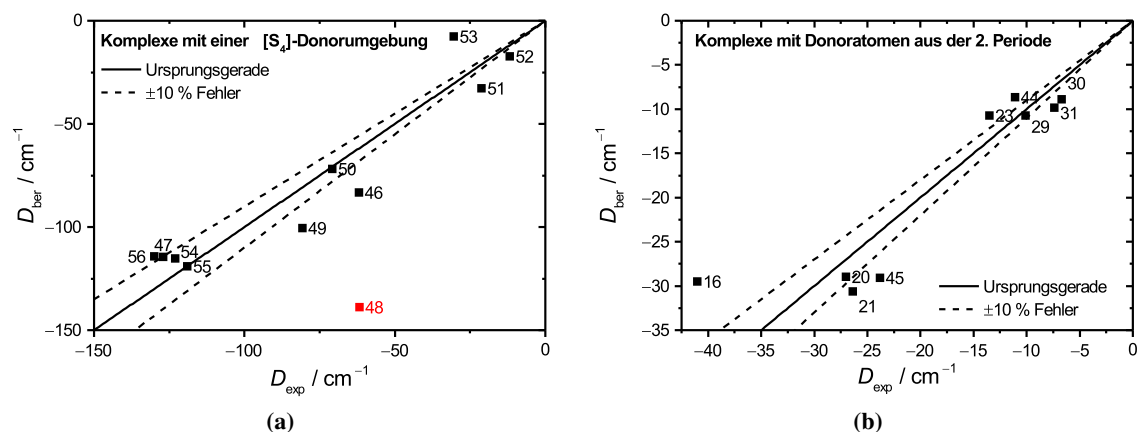


Abbildung D.15: Paritätsdiagramme (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen die Elongation ε_T für (a) Komplexe mit einer $[S_4]$ -Donorumgebung sowie (b) Verbindungen mit Donoratomen aus der 2. Periode $\varepsilon_T < 1,27$. Verbindung 48 wurde nicht in die Regression mit einbezogen.

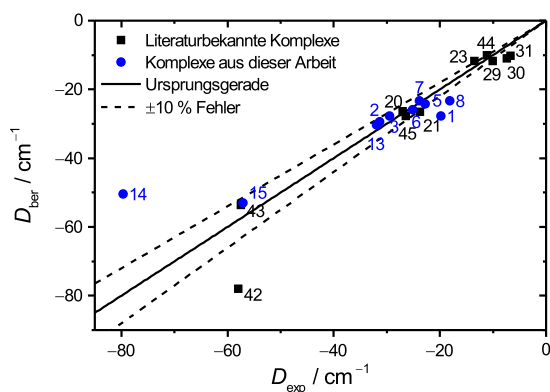


Abbildung D.16: Paritätsdiagramm (berechnete axiale Nullfeldaufspaltung D_{ber} gegen die gemessene axiale Nullfeldaufspaltung D_{exp}) für die lineare Regression der axialen Nullfeldaufspaltung D gegen ε_T für literaturbekannte und in dieser Arbeit vorgestellte Cobalt(II)-SIMs mit Donoratomen aus der zweiten Periode unter Berücksichtigung der Ladung.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 5. März 2018

Sven S. Ziegenbalg